JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND **451.**

MIT 6 FIGUREN.

1 9 2 7

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1927.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 451. Bandes.

	Seite
Julius v. Braun, Über das Tetrophan und seine Derivate . .	1
Julius v. Braun und Robert Sidney Cahn, Untersuchungen über Morphiumalkaloide VII	55
Hans Reihlen und W. Zimmermann, Über das Berlinerblau und die komplexen Metallcyanide	75
Walter Hückel, Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme II. Die Stereoisomerie des Dekahydronaphtalins und seiner Derivate II. Stereoisomere β-substituierte Dekaline. (Mitbearbeitet von Rudolf Mentzel, Ewald Brinkmann und Erich Kamenz.)	109
Walter Hückel und Hermann Friedrich, Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme III. Die Stereoisomerie des Hydrindans und seiner Derivate I. Mit 2 Figuren im Text . . .	132
Heinrich Rheinboldt, Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. II. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf aromatische Aldoxime. (Experimentell bearbeitet mit Martin Dewald, Fritz Jansen und Otto Schmitz-Dumont	161
Eduard Hertel, Über Komplexisomerie. (Experimentell bearbeitet von E. Hertel und J. Mischnat.) Mit 2 Figuren im Text	179
Karl Freudenberg und Alfred Kammüller, Übergänge aus der Gruppe der Flavone in die des Catechins. (22. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen)	209
Karl Freudenberg und Max Harder, Synthesen von Abkömmlingen des Catechins. (23. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen)	213
Otto Diels, Otto Buddenberg und Sheng Wang, Über neue Umlagerungen und Umwandlungen von Oximen und Phenylhydrazonen (ein Beitrag zum Kapitel der Beckmannschen Umlagerung)	223
Hans Lindemann und Werner Schultheis, Oxy-2-indoxazen	241
Heinrich Rheinboldt, Organische Molekülverbindungen mit Koordinationszentren I. (Experimentell bearbeitet mit Hartmann Pieper und Paul Zervas.) Mit 2 Figuren im Text	256

Digitized by Google

Seite

Heinrich Rheinboldt und Martin Dewald, Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. III. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf aliphatische Aldoxime 273

K. v. Auwers und W. Demuth, Über Wanderung von Acylen bei Indazolderivaten 282

Hans Pringsheim, Antwort auf die Bemerkungen von G. Schultze und K. Hess: „Über die Konstitution der Cellulose“ 308

Alphabetisches Autorenregister.

v. Auwers, K. und W. Demuth 282.
Braun, J. v. 1.
Braun, J. v. und R. S. Cahn 55.
Brinkmann, E. siehe W. Hückel.
Buddenberg, O. siehe O. Diels.
Cahn, R. S. siehe J. v. Braun.
Demuth, W. siehe K. v. Auwers.
Dewald, M. siehe H. Rheinboldt.
Diels, O., O. Buddenberg und S. Wang 223.
Freudenberg, K. und M. Harder 213.
Freudenberg, K. und A. Kammüller 209.
Friedrich, H. siehe W. Hückel.
Harder, M. siehe K. Freudenberg.
Hertel, E. und J. Mischnat 179.
Hückel, W. und H. Friedrich 132.
Hückel, W., R. Mentzel, E. Brinkmann und E. Kamenz 109.
Jansen, F. siehe H. Rheinboldt.
Kamenz, E. siehe W. Hückel.
Kammüller, A. siehe K. Freudenberg.
Lindemann, H. und W. Schultheis 241.
Mentzel, R. siehe W. Hückel.
Mischnat, J. siehe E. Hertel.
Pieper, H. siehe H. Rheinboldt.
Pringsheim, H. 308.
Reihlen, H. und W. Zimmermann 75.
Rheinboldt, H. und M. Dewald 273.
Rheinboldt, H., M. Dewald, F. Jansen und O. Schmitz-Dumont 161.
Rheinbold, H., H. Pieper und P. Zervas 256.
Schmitz-Dumont, O. siehe H. Rheinboldt.
Schultheis, W. siehe H. Lindemann.
Zervas, P. siehe H. Rheinboldt.
Zimmermann, W. siehe H. Reihlen.
Wang, S. siehe O. Diels.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

451. Band

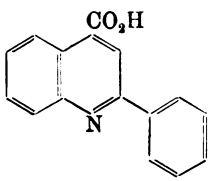
Über das Tetrophan und seine Derivate;

von *Julius v. Braun.*

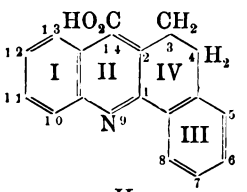
[Aus dem chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingelaufen am 15. September 1926.)

Vor mehreren Jahren wurde von J. Pohl eine sehr überraschende pharmakologische Beobachtung gemacht: das aus α-Tetrahydronaphtalinketon und Isatin dargestellte tetracyclische Produkt (II), welches in seinem ganzen Aufbau als ein weitgehendes Analogon des Atophans (I) erscheint,



I



II

zeigte im Tierkörper ein von diesem merkwürdig verschiedenes Verhalten: die Harnsäure ausschwemmende Wirkung des letzteren, die ihm einen so wichtigen Platz unter den modernen Arzneimitteln erobert hat, war fast restlos verschwunden, hingegen zeigte sich eine so intensive eigenartige, sich, wie es anfangs schien, auf das Rückenmark erstreckende Wirkung, daß die Verbindung sehr bald zum Gegenstand eingehender Versuche an Tieren, später auch klinischer Versuche wurde.[1]) Um ihre Entstehung

[1]) Vgl. insbes. Pohl, Z. exp. Path. u. Ther. **19**, 198 (1917); Pohl u. Hesse, Zur Pharmakologie des Tetrophans, Klin. Wochenschr. **1925**, 34; Hesse, Beiträge zur Pharmakologie des Tetrophans, A. Ph. **111**, 68

Digitized by Google

aus Tetrahydronaphtalinketon und ihre konstitutionelle Verwandtschaft mit dem Atophan zum Ausdruck zu bringen, schlugen Pohl und ich für sie den Namen *Tetrophan* vor.

Bei der Wirkung des Tetrophans handelt es sich, wie nunmehr feststeht, einerseits um zentral ausgelöste Spasmen, die sich in momentanen, alle vier Extremitäten erfassenden Streckstößen bemerkbar machen, andererseits um eine eigentümliche, auf heftige Reize oder Bewegungen hin auftretende Muskelkontraktur. Während taktile und akustische Reize (die beim Strychnin Krämpfe auslösen) unwirksam sind, kann man durch Druck auf den Muskel die Kontraktur willkürlich auslösen. Die Muskelkontraktur ist krampfartig, kräftig und geht erst nach sekundenlanger Dauer zur Norm zurück. Da am curarisierten, am tief narkotisierten Kaninchen, am Tier nach Rückenmarksdurchtrennung das Phänomen der Dauerkontraktur in unverminderter Kraft auslösbar ist, so ist der periphere, muskuläre Ursprung derselben sichergestellt. — In klinischen Versuchen sind bisher bemerkenswerte Erfolge bei Muskellähmungen (Tabes, Myelitis) erzielt worden.

Vom Standpunkt des Zusammenhanges zwischen Konstitution und pharmakologischer Wirkung bot das Tetrophan ein für weitere Untersuchungen außerordentlich dankbares Objekt: denn auf der einen Seite enthält es eine ganze Anzahl struktureller Momente, die weitere Veränderungen und Umformungen zulassen und auf der anderen Seite sind seine Wirkungen so ausgeprägt und so charakteristisch, sie äußern sich bei Darreichung schon von so geringen Mengen, daß sich für den Pharmakologen und Kliniker die Möglichkeit bot, ohne unendlich großen Aufwand an Zeit und Mühe sehr viele Abkömmlinge und Analoga der Grundsubstanz in gründlicher Weise qualitativ und sogar zum Teil quantitativ miteinander zu vergleichen. Nachdem diesbezügliche Untersuchungen, die sich über einen Zeitraum von fast sieben Jahren erstrecken und von denen ein kleiner Teil in zwei früheren Mitteilungen[1]) niedergelegt worden ist, zu einem gewissen Abschluß gelangt sind, möge

(1926); Mann, Versuche mit Tetrophan, Klin. Wochenschr. 1922, 2573; Förster, Therapeutische Verwendbarkeit des Tetrophans, Klin. Wochenschr. 1925, 55; R. Stern, Behandlung der perniciösen Anämie mit Tetrophan, Med. Klinik 1925, Nr 21.

[1]) B. 55, 3675 (1922); 56, 1724 (1923).

Digitized by Google

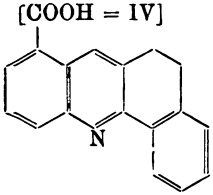
im folgenden einGesamtüberblick über das ganze Material gegeben werden.

An seiner chemischen Bearbeitung haben sich insbesondere Herr Dr. O. Bayer, Frl. Dr. L. Brauns, die Herren Dr. Jungmann, J. Reutter, Dr. A. Rohmer, Dr. A. Stuckenschmidt und Dr. F. Zobel, deren Namen im Versuchsteil bei den einzelnen Abschnitten angegeben sind, beteiligt. Für die sehr zahlreichen pharmakologischen Beobachtungen bin ich Herrn Geh.-Rat J. Pohl zu größtem Danke verpflichtet. Der chemischen Fabrik J. D. Riedel in Berlin, die das Tetrophan seit einiger Zeit in technischem Maße herstellt, bin ich für Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials in hohem Maße dankbar.

Wenn man die Formel des Tetrophans ins Auge faßt, so kann man aus ihr folgende strukturelle Momente herausschälen:

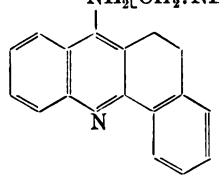
1. die zwei seitlich angeordneten aromatischen Ringe, 2. den mittelständigen Pyridinring, 3. die in diesem Pyridinring befindliche Carboxylgruppe und 4. die Zweikohlenstoffbrücke, die den Pyridinkern mit einem der zwei aromatischen Kerne verbindet. Welche dieser strukturellen Momente sind nun notwendig, welche können beseitigt oder weiter umgeformt werden? Bei der Untersuchung dieses Komplexes von Fragen ist es vielleicht am einfachsten, wenn man von der Betrachtung der Carboxylgruppe ausgeht. Das Resultat unserer Untersuchungen hat gezeigt, einmal, daß sie, damit die Tetrophanwirkungen zustande kommen, unbedingt vorhanden sein muß, denn wenn man sie, wie das bei der Verbindung III (Dihydronaphtacridin) der Fall ist, eliminiert, so geht jede Spur von Tetrophanwirkung verloren. Sie muß ferner im Pyridinring haften, denn wenn man sie, wie das z. B. bei der Verbindung IV der Fall ist, nach einem der aromatischen Seitenringe verlegt, so erlischt die Tetrophanwirkung voll und ganz.

[COOH = IV]



III

NH_2[$CH_2.NH_2$ = VI, CH_2OH = VII]

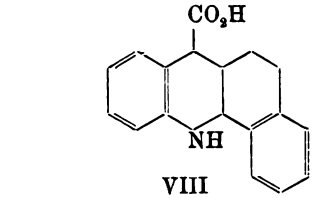


V

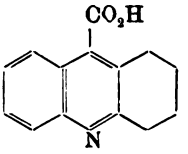
Digitized by Google

Sie kann endlich auch nicht durch eine andere funktionelle Gruppe, z. B. CH_2OH, CH_2NH_2 oder gar NH_2, ersetzt werden, denn die Verbindungen V[1]) und VII sind wieder vollkommen wirkungslos, VI ist zwar nicht indifferent — es erzeugt einen pikrotoxinartigen Tetanus und führt durch Respirationslähmung den Tod herbei — die spasmenerzeugende Wirkung des Tetrophans fehlt ihm aber ganz.

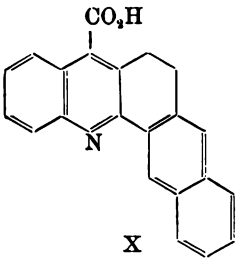
Nicht ganz so eindeutig liegen die Verhältnisse bezüglich des Pyridinringes: die einzige Umformung, der man ihn unterwerfen kann, ist seine Hydrierung. Führt man sie durch und geht vom Tetrophan zum Tetrahydrotetrophan VIII über, so wird die charakteristische Wirkung lediglich geschwächt, aber nicht wie bei den Verbindungen III—VII restlos beseitigt; dieser Einfluß der Hydrierung des stickstoffhaltigen Ringes ist sehr bemerkenswert, denn bei dem an sich in der Tetrophanrichtung völlig wirkungslosen Atophan (I) hat die Zufuhr von 4 Atomen Wasserstoff zum N-Ring gerade die Wirkung, daß Eigenschaften erzeugt werden, die an die des Tetrophans erinnern.[2])



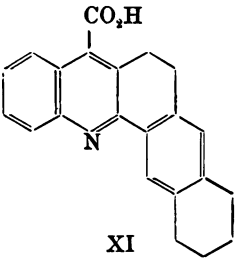
VIII



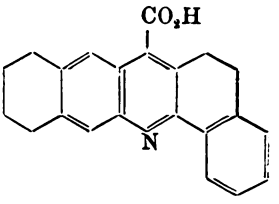
IX



X



XI



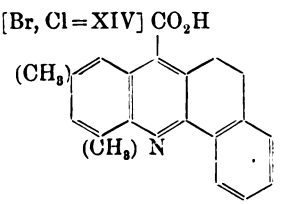
XII

[1]) Die Berechtigung, hier die wasserstoffärmere NH_2-Verbindung mit der CH=CH-Brücke an Stelle der CH_2—CH_2-Brücke zum Vergleich heranzuziehen, ergibt sich aus dem weiter über die Verbindung XXII mitgeteilten.

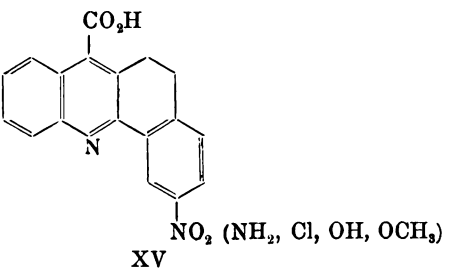
[2]) Pohl, Z. exp. Ther. u. Path. 19, 198 (1917).

Digitized by Google

Was die beiden aromatischen, im Tetrophan befindlichen Kerne anbelangt, so ließ sich zunächst zeigen, daß wenn man den einen von ihnen beseitigt (Verbindung IX), die Tetrophanwirkung restlos verloren geht. Die Angliederung eines weiteren aromatischen Kernes (Verbindung X) schwächt sie sehr weitgehend und ebenso wirkt die Angliederung eines hydroaromatischen Ringes, einerlei ob sich dieser Vorgang auf der einen oder auf der anderen Seite des Moleküls vollzieht (Verbindungen XI und XII). Wie das Hinzufügen einer Tetramethylenkette wirkt auch die Einführung von Methylgruppen, wobei jedoch ihre Stellung von Einfluß ist: während die in Stellung 12 methylierte Verbindung (XIII) vom Tetrophan nicht allzu verschieden ist, erweist sich das in 10 methylierte Derivat (XIII) als erheblich weniger wirksam: da zugleich festgestellt werden konnte, daß in der letztgenannten Verbindung die Additionsfähigkeit des Stickstoffs deutlich verringert ist, so ist es wahrscheinlich, daß zwischen den beiden Tatsachen ein ursächlicher Zusammenhang besteht. Man kann zusammenfassend sagen, daß durch Anbau kohlenstoffhaltiger Reste an die aromatischen Bestandteile des Tetrophans sein pharmakologischer Charakter nur in quantitativer Beziehung beeinflußt und nicht etwa qualitativ ausgelöscht wird.



XIII



XV

Dasselbe gilt auch bezüglich der Einführung andersartiger Substituenten in die beiden Benzolkerne: führt man in den Kern I Brom und zwar in Stellung 12 ein (Verbindung XIV), so ergibt sich eine gewisse Abschwächung der Wirkung; Chlor in derselben Stellung hat überraschender-

Digitized by Google

weise eine Verstärkung zur Folge, eine Erscheinung, für die sich eine Analogie beim Strychnin findet: auch dessen Chlorderivat wirkt stärker krampferregend als die Muttersubstanz.[1]) Wird hingegen Chlor in den Kern III und zwar in Stellung 7 eingeführt (Verbindung XV), so wird die pharmakologische Wirkung des Tetrophans ein klein wenig herabgedrückt. Denselben Effekt hat auch die Einführung der NH_2- und der OH-Gruppe und ein noch weiteres Herabsinken der Wirkung ergibt sich, wenn man die neu eingeführte NH_2-Gruppe acetyliert, durch $N(CH_3)_2$ ersetzt, oder die Hydroxylgruppe methyliert. Auch bei diesen Veränderungen der aromatischen Kerne ergibt sich also dasselbe Bild wie bei der Einführung kohlenwasserstoffhaltiger Bestandteile: im ganzen nur eine quantitative Beeinflussung des pharmakologischen Verhaltens.

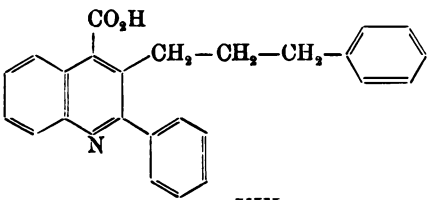
Die interessantesten Fragen im Gebiete des Tetrophans knüpften sich an die Zweikohlenstoffbrücke, welche Kern II und III miteinander verbindet und den charakteristischen Unterschied gegenüber dem Atophan bedingt. Wenn man bedenkt, daß der Kern II einerseits direkt und auf der anderen Seite durch Vermittelung der Äthylenbrücke mit dem aromatischen Ring III verbunden ist, so wäre denkbar, daß man diese Bindungsart auch dadurch realisiert, daß man zwei gesonderte aromatische Kerne in das Cinchoninsäuremolekül eintreten läßt: einen zum Stickstoff benachbarten sich direkt und den zweiten sich durch die in β-Stellung befindliche aliphatische Kette mit dem Pyridinring verbinden läßt; die Verbindung XVI, die diesen Gedanken strukturell zum Ausdruck bringt[2]), wurde daher vor allem synthetisch dargestellt und erwies sich als ein in bezug auf die Tetrophanwirkung völlig indifferenter Körper. Die strukturellen Momente des Tetrophans verlangen also das Auftreten eines neuen hydrierten Kohlenstoffringes. Ob dieser Ring unter allen Umständen zwischen Ring II und III

[1]) Vgl. Heffter, Handb. d. exp. Pharmakol. II, 388 (1920).

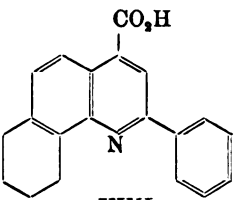
[2]) Die Berechtigung, die Kette $CH_2—CH_2—CH_2$ statt $CH_2—CH_2$ zu verwenden, ergibt sich aus den im folgenden mitgeteilten Beobachtungen über die Verbindung XXI.

Digitized by Google

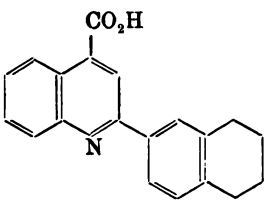
gelagert sein muß, war Gegenstand einer weiteren Reihe von Versuchen: die Synthese der Verbindungen XVII und XVIII, denen sich als etwas kompliziertere noch die Verbindung XIX anschloß und die sämtlich nicht einmal andeutungsweise die pharmakologischen Wirkungen des Tetrophans zeigen, ließ keinen Zweifel, daß der durch die Zweikohlenstoffbrücke im Tetrophanmolekül erzeugte, neue Kohlenstoffring sich eindeutig an der in Formel II zum Ausdruck kommenden Stelle befinden muß und nicht nach der einen oder anderen Seite des Moleküls hin verschoben werden kann.



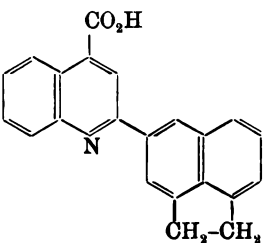
XVI



XVII



XVIII



XIX

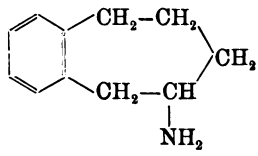
Wie muß nun dieser Ring oder genauer, da vier von seinen Kohlenstoffatomen durch die Kerne II und III festgelegt sind, wie muß die Kohlenstoffbrücke beschaffen sein?

Vor längerer Zeit bereits ist von Nölting und Herzbaum[1]) aus Isatin mit α-Hydrindon die Verbindung XX synthetisiert worden. Bei ihrer Untersuchung fand J. Pohl, daß sie in wahrnehmbarer Weise eine an das Tetrophan erinnernde Wirkung nicht erkennen läßt und mein erster Gedanke war zunächst, es könnten hier ebenso einfache Zusammenhänge vorliegen wie im Gebiet von Benzosuberan-,

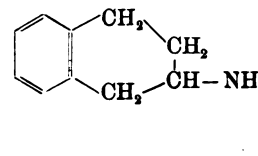
[1]) B. 44, 2585 (1911).

Digitized by Google

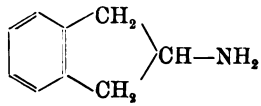
Tetrahydronaphthalin- und Hydrindenderivaten mit zum aromatischen Kern β-ständiger Amidogruppe: von den sechs Verbindungen,



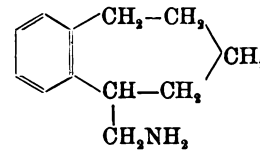
1



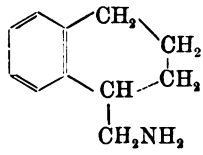
2



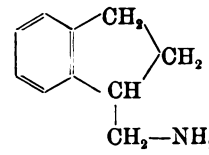
3



4



5



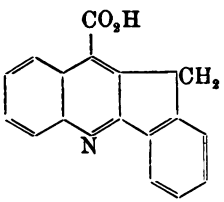
6

von denen 2, 3, 5 und 6 von mir bereits beschrieben worden sind[1]), während über 1 und 4 demnächst berichtet werden soll, zeigen nur die Verbindungen 2 und 5 mit dem hydrierten Kohlenstoffsechsring die äußerst charakteristische temperatursteigernde, blutdruckerhöhende und pupillenerweiternde Wirkung. Bei den Derivaten des Kohlenstoffsieben- und Kohlenstofffünfringes fehlt sie ganz. Die weiteren Versuche im Tetrophangebiet zeigten indessen, daß hier eine so enge Bindung an ein strukturelles Moment nicht vorliegt und daß die Brücke, ohne daß die charakteristischen Wirkungen des Tetrophans verloren gehen, Veränderungen erleiden kann.

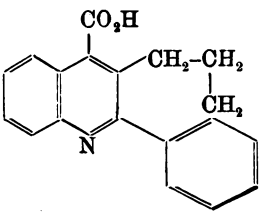
---

[1]) B. J. v. Braun, H. Gruber und G. Kirschbaum, B. 55, 3664 (1922).

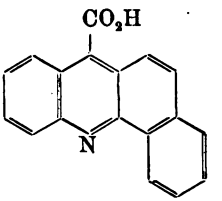
Digitized by Google



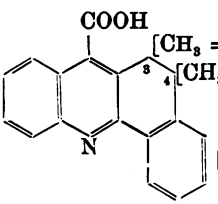
XX



XXI

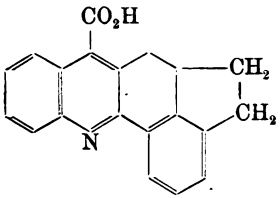


XXII

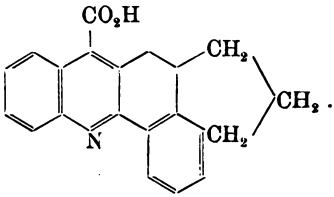


Zunächst ließ sich festellen, daß der Ersatz der Äthylenkette, durch die Trimethylenkette (Verbindung XXI) die Wirkung kaum beeinflußt. Auch die Wegnahme von Wasserstoff ist ohne besonderen Einfluß, denn die Verbindung XXII nähert sich in ihrer Wirkung ganz dem Tetrophan. Aber auch das Verhalten von XX fällt nicht ganz aus dem Rahmen heraus, wie sich zunächst aus folgenden Feststellungen über den Einfluß der Alkylierung der Äthylenbrücke ergab. Fügt man in das Tetrophan in Stellung 3 oder 4 eine Methylgruppe ein (Verbindung XXIII und XXIV), so wird die pharmakologische Wirkung nicht unerheblich gesteigert. Eine ebensolche Steigerung tritt zutage, wenn man das Tetrophan in Stellung 3 äthyliert (Verbindung XXVI), während das gleichzeitige Einführen von Methylgruppen in 3 und 4 eine weitere kleine Änderung in der Wirkung zur Folge hat: es tritt zunächst ein starker Temperaturabfall ein, worauf dann erst die eigentliche Tetrophanwirkung einsetzt. Sehr bemerkenswert ist, daß in den Verbindungen XXVII und XXVIII die Tetrophanwirkung nicht in gesteigerter, sondern eher in ein klein wenig abgeschwächter Form sich äußert.

Digitized by Google



XXVII



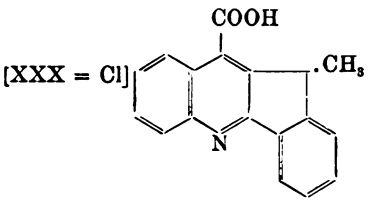
XXVIII

Das ist bis zum gewissen Grade verständlich, denn man kann ja beide Verbindungen als Produkte der cyclischen Alkylierung sowohl in der Brücke als auch im aromatischen Kern III betrachten, so daß man zwei Einflüsse hat, die sich entgegenwirken und sich gegenseitig fast restlos aufheben.

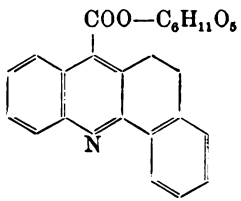
Kehrt man nun zur Verbindung XX zurück, so war auf Grund des soeben Mitgeteilten denkbar, daß sie nicht ganz ohne spasmenerzeugende Wirkungen ist, daß aber diese Wirkungen unter dem noch wahrnehmbaren Niveau liegen. War dem so, so mußten sie durch die zwei in den bisherigen Versuchen zutage getretenen Momente in das Bereich des Beobachtbaren rücken: einmal war es die Alkylierung an der Methylenbrücke CH_2 und andrerseits die Chlorierung des aromatischen Kernes I. Die erste Operation, die zur Verbindung XXIX herüberleitete, erwies sich noch nicht ausreichend, um aus XX einen Stoff von tetrophanähnlichen Wirkungen zu erzeugen. Als aber die Methylierung mit der Chlorierung des aromatischen Kerns kombiniert wurde, ließ sich im Stoff XXX eine Verbindung fassen, die zwar etwas schwächer als Tetrophan wirkte, qualitativ aber voll und ganz das pharmakologische Bild des Tetrophans ergab. Daraus folgt also, daß im Prinzip jede Kohlenstoffverknüpfung des Pyridin- und seitlichen aromatischen Kerns des Atophans diejenige Wirkung hervortreten läßt, die kurz als Tetrophanwirkung bezeichnet werden möge. Sie ist besonders kräftig, wenn diese Verknüpfung durch zwei oder drei, viel weniger, wenn sie durch ein Kohlenstoffatom herbeigeführt wird und sie wächst durch Verzweigung der verknüpfenden Brücke. Sie nimmt ab durch Umformungen der beiden aromatischen

Digitized by Google

Kerne, abgesehen von der Chlorierung des Kernes I, die sie im Gegenteil verstärkt.



XXIX



XXXI

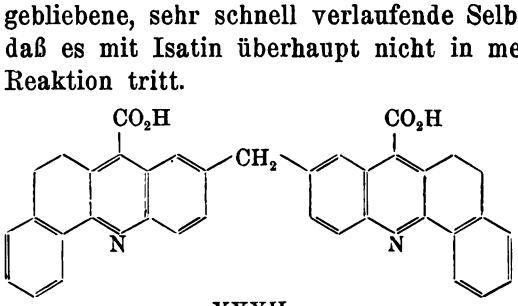
Dieser Feststellung, die die Zusammenhänge zwischen den konstitutionellen Momenten des Tetrophans und seinem Verhalten im Tierkörper recht klar hervortreten lassen, haben wir noch einige weitere ergänzende Versuche hinzugefügt.

Die Darreichung des Tetrophans, das mehr sauren als basischen Charakter besitzt, muß in Form von wasserlöslichen Alkalisalzen vorgenommen werden. Durch Umwandlung in das alkaliunlösliche, in organischen Lösungsmitteln dagegen lösliche Glucosid (XXXI), war bis zu einem gewissen Grade zu erwarten, daß seine Verteilung im Organismus, folglich auch seine Wirkung beeinflußt werden könnte. Das ist indessen nicht der Fall: das Tetrophanglucosid wirkt, vermutlich, weil es zu schnell den Traubenzuckerrest abspaltet, nicht anders als das Tetrophan selber.

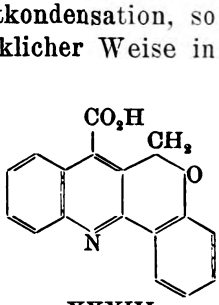
Ein zweiter Versuch betraf die Frage, die schon vielfach bei Stoffen mit pharmakologisch wirksamen Atomgruppierungen ventiliert worden ist, was sich wohl für ein pharmakologisches Verhalten ergeben wird, wenn man den wirksamen Bestandteil sich mehrmals im Molekül wiederholen läßt. Zu diesem Zweck wurde die Verbindung XXXII ein mit zwei Tetrophanresten beladenes Molekül synthetisiert, wir konnten aber wegen der Schwerlöslichkeit klare Einblicke in sein Verhalten im Organismus leider nicht gewinnen. Auf keinen Fall scheint eine irgendwie erhebliche Steigerung der pharmakologischen Wirkung einzutreten. In einem dritten Versuch endlich legten wir uns die Frage vor, ob wohl die Brücke, welche die Ringe II

Digitized by Google

und III verbindet, auch andere Elemente als Kohlenstoff enthalten kann. Zu diesem Zweck versuchten wir, ausgehend vom γ-Chromanon, die Verbindung XXXIII aufzubauen, konnten aber hierbei unser Ziel nicht erreichen: unter den Bedingungen, unter denen carbocyclische Ketone sich mit Isatin kondensieren, erleidet das Chromanon eine von den bisherigen Forschern, wie es scheint, unbeachtet gebliebene, sehr schnell verlaufende Selbstkondensation, so daß es mit Isatin überhaupt nicht in merklicher Weise in Reaktion tritt.



XXXII



XXXIII

Beschreibung der Versuche.

Von den Verbindungen, über deren pharmakologisches Verhalten im theoretischen Teil eine allgemeine Übersicht gegeben worden ist, ist bereits ein Teil (die Verbindungen II, III, VIII, IX, XI, XIII, XIV und XVII bis XXIV) in zwei kurzen Berichte-Abhandlungen (a. a. O.) beschrieben worden.[1]) Ihre Gewinnung hatte sich verhältnismäßig einfach gestaltet, da die Mehrzahl aus Isatin bzw. leicht zugänglichen Isatinderivaten und aus ebenso leicht zugänglichen Ketonkomponenten nach der Methode von Pfitzinger hat erhalten werden können. Eine größere Mühe hatte nur die Ausarbeitung der richtigen zu XXII führenden Dehydrierungsmethode des Tetrophans und ferner die Gewinnung der für die Synthese von XXIII und XXIV in größerer Menge benötigten, im hydrierten Ring methylierten Tetrahydronaphtalinketone bereitet. Auf weit größere Schwierigkeiten stießen wir, als wir zur Abrundung des Versuchs-

[1]) Vgl. auch D.R.P. 362539.

Digitized by Google

materials die Synthese der übrigen Stoffe vom Tetrophantypus in Angriff nahmen. Nur die Verbindungen XVI, XXIX und XXX boten in der Beschaffung des Materials (Isatin und p-Chlorisatin, Phenylbutylphenylketon $C_6H_5CH_2CH_2CH_2.COC_6H_5$ und α-Methylhydrindon) keine Schwierigkeiten; bei den übrigen mußten teils die für die Synthese nötigen Keton- bzw. Isatinkomponenten mit recht großer Mühe neu dargestellt werden, teils mußte wie bei den Verbindungen IV, V und XXXI das Tetrophanmolekül weiteren, nicht immer einfachen Umformungen unterworfen werden. In der nachfolgenden Beschreibung sei auf diese drei letzten Versuche zuerst eingegangen. An sie schließen sich die mit Tetralon und neuen Isatinabkömmlingen ausgeführten Synthesen an; an dritter Stelle werden die Versuche mitgeteilt, zu deren Durchführung das Ketonmaterial neu beschafft werden mußte und den Abschluß bildet eine kurze Beschreibung der leicht zugänglichen Stoffe XVI, XXIX und XXX.

13-Carboxydihydronaphtacridin (IV) (A. Rohmer).

Die Synthese des in Stellung 13 carboxylierten Dihydronaphtacridins (Isotetrophans) ließ sich dadurch bewerkstelligen, daß das Decarboxylierungsprodukt des Tetrophans (III) durch Nitrierung in die 13-Nitroverbindung übergeführt und darin die Nitrogruppe sukzessive durch NH_2, CN und CO_2H ersetzt wurde. Daß die Nitrierung den aromatischen Kern I betreffen würde, war von vornherein auf Grund des Verhaltens des Chinolins bei der Nitrierung so gut wie sicher anzunehmen. Fraglich war nur, ob die Nitrogruppe entsprechend den Verhältnissen beim Chinolin gleichzeitig in die Stellungen 10 und 13 oder nur in eine von beiden, dann aber in welche eintreten würde. Daß das Hauptprodukt der Nitrierung des Dihydronaphtacridins, das in einheitlicher Form neben einer, wie es scheint isomeren Mononitroverbindung und einer Dinitroverbindung vollkommen einheitlich gefaßt werden konnte, die Nitrogruppe in der Tat in Stellung 13 enthält, konnte dadurch sehr

Digitized by Google

wahrscheinlich gemacht werden, daß die zugehörige Amidoverbindung, nachdem in ihr noch der Pyridinkern durch weitere Wasserstoffzufuhr tetrahydriert worden war, sich mit Essigsäureanhydrid sowohl an der Amidogruppe als auch am ringförmig gebundenen NH-Komplex acetylieren ließ, während bei der 10 (ana-) substituierten Base wohl zweifellos der für aromatische o-Diamine charakteristische Imidazolringschluß hätte eintreten müssen. Das indifferente Verhalten der tetrahydrierten Aminobase gegen Nitrosodimethylanilin schließt, nebenbei bemerkt, auch die von vornherein wenig wahrscheinliche Stellung 11 der Amidogruppe aus.

Die Nitrierung des Dihydronaphtacridins konnte am bequemsten nach dem schon beim Chinolin angewandten Verfahren[1]) durch Darstellung des salpetersauren Salzes und dessen Behandlung mit konz. Schwefelsäure erreicht werden. Zu diesem Zweck wurde die Base in der $2^1/_2$ fachen Menge Eisessig unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, die gleiche Gewichtsmenge reine konz. Salpetersäure hinzugefügt und mit 40 Teilen Wasser verdünnt. Beim Anreiben krystallisiert sehr bald das Nitrat in hellgelben Nadeln, die nach dem Stehen über Nacht scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ und die Substanz, die bei 158° schmilzt, sofort analysenrein.

0,1776 g Subst: 0,4504 g CO_2, 0,0775 g H_2O.

$C_{17}H_{13}N \cdot HNO_3$	Ber. C 69,37	H 4,80
	Gef. „ 69,16	„ 4,88.

Nitrierungsprodukte sind in der Verbindung noch nicht enthalten: erwärmt man sie mit Wasser, so findet Hydrolyse unter Abscheidung der Ausgangsbase statt.

Trägt man das Nitrat unter sehr lebhaftem Turbinieren in die fünffache Menge reiner konz. Schwefelsäure so langsam ein, daß keine Temperatursteigerung über 0° erfolgt, so kann man eine recht glatte Mononitrierung erzielen. Nachdem Lösung eingetreten ist, rührt man noch kurze Zeit

[1]) Dufton, Soc. 61, 783 [1892].

Digitized by Google

weiter, setzt die 12fache Menge Eiswasser zu und reibt die klare, dunkelgelbe Lösung an, wobei eine Abscheidung einer aus Nadeln bestehenden gelben Krystallmasse (A) — im wesentlichen das einfach schwefelsaure Salz der 13-Nitroverbindung — erfolgt. Das Filtrat von A liefert beim weiteren Wasserzusatz in kleiner Menge (etwa 15 Proc.) eine weitere Abscheidung, die nach dem Lösen in Pyridin und Fällen mit verdünntem Alkohol einen fahlgelben unscharf schmelzenden Niederschlag lieferte. Durch Waschen mit Alkohol und Äther wurde daraus in kleiner Menge eine von der weiter unten beschriebenen 13-Nitroverbindung verschiedene nicht näher untersuchte Mononitrosubstanz herausgelöst. Der in Alkohol kaum lösliche Rückstand zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, von dem er auch nur schwer aufgenommen wurde, den Schmelzp. 237°, war fast farblos und besaß die Zusammensetzung eines Dinitrodihydronaphtacridins.

0,1201 g Subst.: 0,2792 g CO_2, 0,0363 g H_2O.

$C_{17}H_{11}N_3O_4$	Ber. C 63,54	H 3,45
	Gef. „ 63,42	„ 3,38.

Nach Analogie mit den Verhältnissen in der Chinolinreihe[1]) kann man annehmen, daß die Nitrogruppen sich in den Stellungen 13 und 11 befinden.

Um aus A die 13-Nitrobase zu isolieren, löst man das Salz auf dem Wasserbade in der dreifachen Menge Pyridin, setzt Wasser bis zur gerade beginnenden Trübung zu und läßt langsam erkalten, wobei durch gelegentliche Zugabe kleiner Mengen Sprit eine klumpige, ölige Abscheidung verhindert werden kann. Beim richtigen Arbeiten erhält man ein Aggregat von sofort analysenreinen, feinen, verfilzten schwach fahlgelben Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 142° und wird schon durch sehr kleine Verunreinigungen stark beeinflußt. Die Base, die in einer Ausbeute von etwa 70 Proc. der Theorie gefaßt werden kann, ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird nur von Ligroin und Äther verhältnismäßig schwer aufgenommen.

[1]) Vgl. A Kaufmann u. H. Hüssy, B. 41. 1735 (1908).

Digitized by Google

0,1225 g Subst.: 0,3404 g CO_2, 0,0508 g H_2O.

$C_{17}H_{12}O_2N_2$	Ber. C 73,89	H 4,38
	Gef. „ 74,00	„ 4,50.

Das Chlorhydrat (aus heißer konz. Salzsäure durch Verdünnen mit Wasser und Erkaltenlassen erhalten) bildet tiefgelbe kleine Säulen und schmilzt bei 220°. Das in ähnlicher Weise erhaltene Nitrat schmilzt unter Zersetzung bei 163°, das Pikrat zeigt den Schmelp. 226°.

Wie das Dihydronaphtacridin selber[1]), läßt sich die Nitrobase mit Chromsäure zum 3,4-Chinon oxydieren, aber die Umwandlung erfolgt langsamer und verlangt in Eisessiglösung ein mehrstündiges Kochen. Man gibt die Chromsäure, von der man einen kleinen Überschuß anwendet, am besten in kleinen Mengen zu bzw. läßt sie aus einem unterhalb des Kühlers angebrachten Vorstoß durch den siedenden Eisessig langsam herauslösen. Die beim Erkalten der grünen Flüssigkeit abgeschiedene, gelbe Krystallmasse wird zur Entfernung beigemengter Chromsäure noch einmal mit Eisessig und etwas Alkohol gekocht, nach dem Erkalten wieder abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Das *Chinon* stellt feine hellgelbe Nädelchen dar, welche ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, sich zwischen 250° und 270° unter Dunkelfärbung zersetzen, in organischen Lösungsmitteln und wäßrigen Säuren sehr schwer löslich sind und von konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe aufgenommen werden.

0,1118 g Subst.: 0,2736 g CO_2, 0,0278 g H_2O.

$C_{17}H_8O_4N_2$	Ber. C 67,10	H 2,65
	Gef. „ 66,76	„ 2,78.

Mit o-Diaminen und ihren Derivaten verbindet sich das nitrierte Chinon, wie übrigens auch die nicht nitrierte Substanz, zu Azinverbindungen, die zum Vergleich mit den entsprechenden Abkömmlingen des Phenanthrenchinons in größerer Anzahl dargestellt wurden. Ihre Beschreibung wird an anderer Stelle erfolgen.

Wird das Nitrodihydronaphtacridin in 30-proc. Tetralinlösung im Rührautoclaven mit Nickel behandelt, so findet bei einer wenig über 100° liegenden Temperatur eine rapid verlaufende Reduktion der Nitrogruppe statt. Man filtriert vom Nickel, wäscht mit Äther nach, treibt nach dem Salz-

[1]) B. 55, 3681 (1922).

Digitized by Google

sauermachen das Tetrohydronaphtalin mit Wasserdampf ab und fällt aus der braunroten salzsauren Lösung die Aminoverbindung mit Alkali aus. Man erhält sie in zäher Form und reinigt am besten durch Vakuumdestillation. Unter 15 mm destilliert sie mit 85 Proc. Ausbeute, nur einen geringen Rückstand hinterlassend, bei 295—300° und erstarrt in der Vorlage glasig. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und zeigt große Neigung, sich beim Umkrystallisieren ölig abzuscheiden. Durch vorsichtiges Umlösen aus Ligroin kann man sie in leuchtend gelben Krystallnadeln vom Schmelzp. 94—95° erhalten.

0,0854 g Subst.: 0,2594 g CO_2, 0,0451 g H_2O.

$C_{17}H_{14}N_2$	Ber. C 82,89	H 5,75
	Gef. „ 82,86	„ 5,91.

Das *Chlorhydrat* — erhalten durch Versetzen der dunkelroten verdünnten salzsauren Lösung mit konz. HCl — ist hell orange gefärbt, sintert bei 275° und schmilz bei 280°; es enthält der Analyse zufolge zwei HCl und 1 Mol. Krystallwasser, das bei 115° und 15 mm abgegeben wird (ber. Cl 21,03, H_2O 5,34, gef. Cl 21,08, H_2O 5,54). Das *Pikrat* (mit 2 Mol. Pikrinsäure) ist auch orangefarbig und schmilzt bei 202°. Das Produkt der erschöpfenden Methylierung mit JCH_3 und wäßrigem NaOH ist nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser farblos, schmilzt bei 176° und besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{21}N_2J$ ber. C 57,69, H 5,09, gef. C 57,55, H 5,20), so daß der Pyridinstickstoff hierbei offenbar kein Jodmethyl addiert. Bei kurzer Behandlung der Amidobase mit Acetylchlorid und Zusatz von Wasser erhält man eine gelbe Lösung, aus der konz. Salzsäure das hellgelbe bei 281° schmelzende, prachtvoll in länglich flachen Krystallen krystallisierende *Chlorhydrat* des *Acetylamidodihydronaphtacridins* fällt. Es enthält 3 Mol. Krystallwasser

$(C_{19}H_{17}ON_2Cl \cdot 3H_2O$	Ber. C 60,22	H 6,12	H_2O 14,27
	Gef. „ 60,19	„ 6,21	„ 14,02)

und liefert mit Alkali die *freie Acetamidoverbindung* als farblosen, bei 197° schmelzenden, aus Benzol gut krystallisierenden Stoff.

0,1055 g Subst.: 0,3068 g CO_2, 0,0547 g H_2O.

$C_{19}H_{16}ON_2$	Ber. C 79,13	H 5,60
	Gef. „ 79,34	„ 5,85.

Wolle wird vom Aminodihydronaphtacridin strohgelb angefärbt, die schöne Farbe ist aber nicht seifenecht und dunkelt merkwürdigerweise im Tageslicht nach.

Digitized by Google

Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure — man wiederholt zweckmäßig die Operation 2 mal — erhält man ein hellgelbes Zinndoppelsalz, aus dem mit carbonatfreier Natronlauge die *Py-Tetrahydrobase* in Freiheit gesetzt werden kann. Sie ist fest, bis auf das Ligroin in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol–Ligroin bei 103°.

0,1256 g Subst.: 0,3744 g CO_2, 0,0841 g H_2O.

$C_{17}H_{16}N_2$	Ber. C 81,55	H 7,25
	Gef. „ 81,32	„ 7,49.

Mit Nitrosodimethylanilin in salzsaurer Lösung trat auch nach längerem Erwärmen keine Farbreaktion ein. Beim 1 stündigem Erwärmen auf 100° mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure und Eingießen in verdünnte Schwefelsäure wurde ein schwach gefärbtes Pulver erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Sprit kleine farblose Nädelchen vom Schmelzp. 208° darstellte und die genaue Zusammensetzung einer Diacetylverbindung besaß.

0,0910 g Subst.: 0,2508 g CO_2, 0,0554 g H_2O.

$C_{21}H_{22}O_2N_2$	Ber. C 75,41	H 6,63
	Gef. „ 75,19	„ 6,81.

Behandelt man das 13-Aminodihydronaphtacridin nach dem Diazotieren in der üblichen Weise mit Kalium–Kupfercyanür bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, so erhält man einen bräunlich gefärbten Niederschlag, den man am besten im Soxlethapparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine rötlich gefärbte feste Masse, die aus Sprit in feinen, schwach gelbstichigen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen vom Schmelzp. 167° krystallisiert und die analysenreine 13-Cyanverbindung darstellt.

0,1360 g Subst.: 0,4191 g CO_2, 0,0583 g H_2O.

$C_{18}H_{12}N_2$	Ber. C 84,34	H 4,72
	Gef. „ 84,07	„ 4,79.

Das Nitril löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln; von konz. Salzsäure und 50-proc. Schwefelsäure wird es mit rotgelber Farbe gelöst. Bei Zusatz von wenig Wasser scheidet sich das hellgelb gefärbte Chlorhydrat bzw. Sulfat ab, die durch Zusatz von mehr Wasser leicht hydrolysiert werden.

Digitized by Google

Beim Kochen mit wäßrig alkoholischem Alkali bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung, Abdestillieren des Alkohols, Klären der braunen alkalischen Lösung mit Tierkohle und Ansäuern mit Essigsäure erhält man das *Isotetrophan* (IV) als bräunlich gelbe Fällung, die zur Reinigung erst in verdünnter Sodalösung gelöst und mit Essigsäure ausgefällt und dann aus Benzol–Ligroin umkrystallisiert wurde. Fahlgelbes Krystallpulver, das bei 237° schmilzt.

0,0988 g Subst.: 0,2834 g CO_2, 0,0426 g H_2O.

$C_{18}H_{13}O_2N$	Ber. C 78,52	H 4,76
	Gef. „ 78,25	„ 4,82.

Die mit dem Tetrophan isomere Verbindung unterscheidet sich von ihm nicht nur durch bedeutend größere Löslichkeit in Alkohol und Benzol, sondern auch dadurch daß sie weder bei ihrem Schmelzpunkt noch bei Temperaturen bis 300° Kohlendioxyd abspaltet.

14-Amino-naphtacridin (V) (H. Jungmann).

Nachdem Versuche, die Carboxylgruppe im Tetrophan durch die Amidogruppe zu ersetzen gezeigt hatten, daß die Reaktion namentlich in der letzten Phase sehr unerfreulich verläuft, wurde, fußend auf der Feststellung, daß die Naphtacridincarbonsäure (XXXII) mit der Dihydronaphtacridincarbonsäure (II) eine fast gleiche Wirkung zeigt, die wasserstoffärmere Verbindung V zur Feststellung des pharmakologischen Verhaltens dargestellt. Auch ihre Darstellung bot in der letzten Etappe Schwierigkeiten.

Wenn man das Natriumsalz der Naphtacridincarbonsäure (dargestellt durch Lösen der Säure in der genau berechneten Menge Soda und Eindampfen zur Trockne) mit der 10fachen Menge sorgfältig gereinigten Chloroforms übergießt, fein gepulvertes PCl_5 hinzusetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, so geht nach mehreren Stunden das allermeiste in Lösung. Man schüttelt unter sorgfältiger Kühlung mit konz. wäßrigem Ammoniak, wobei sich in der Chloroformschicht ein farbloser flockiger Niederschlag abscheidet. Man saugt ihn ab, löst in wenig Alkohol und

Digitized by Google

setzt Petroläther zu, wobei das *Amid der Naphtacridincarbonsäure* sich als fein krystallines, fast farbloses Pulver vom Schmelzp. 220—222° in einer Ausbeute von 50 Proc. abscheidet.

0,1122 g Subst.: 0,3180 g CO_2, 0,0456 g H_2O. — 0,1312 g Subst.: 12 ccm N_2 (25°, 734 mm).

$C_{18}H_{12}ON_2$	Ber. C 79,38	H 4,45	N 10,29
	Gef. „ 79,35	„ 4,55	„ 10,15.

In der Chloroformlösung ist nur wenig von der Verbindung enthalten. Die ammoniakalische Flüssigkeit enthält den Rest der angewandten Substanz als Naphtacridincarbonsäure, die aus dem Amid sehr leicht durch Verseifung entsteht.

Der Hofmannsche Amidabbau mit Brom und wäßriger Natronlauge verläuft mit außerordentlich schlechter Ausbeute. Besser kommt man zum Ziel, wenn man Methylalkohol anwendet. Das Brom verschwindet sehr schnell und wenn man dann vorsichtig mit verdünnter Essigsäure neutralisiert, den Methylalkohol abdestilliert und den körnigen farblosen Rückstand mit verdünnter Sodalösung zerreibt, so bleibt in fast 90-proc. Ausbeute, das allerdings noch nicht ganz reine *Methylurethan* des *Amidonaphtacridins*. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol und kann daraus durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in bedeutend reinerer Form abgeschieden werden; besser löst man es in Äthylacetat und fügt Petroläther zu. Es zeigt dann einen dem Amid naheliegenden Schmelzp. (232—234°, Mischprobe 182° bis 186°) und ist rein.

0,1135 g Subst.: 0,3137 g CO_2, 0,0515 g H_2O.

$C_{19}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 75,47	H 4,67
	Gef. „ 75,40	„ 5,07.

Die Verseifung des Urethans bereitete uns merkwürdigerweise Schwierigkeiten: bei 100° im Rohr ist mit konz. HCl die Reaktion auch nach 6 Stunden noch nicht zu Ende. Bei Temperaturen, die 160° übersteigen, erhält man stark verunreinigte Produkte. Bleibt man 4 Stunden bei 140—150°, verdünnt den Bombeninhalt mit Wasser, filtriert von kleinen Verunreinigungen, konzentriert etwas

Digitized by Google

und läßt erkalten, so erhält man mit 50-proc. Ausbeute das in feinen, gelben, verfilzten Nadeln krystallisierende *Chlorhydrat des Amidonaphtacridins*, während im Filtrat sich noch Urethan befindet.

0,2345 g Subst.: 0,1190 g AgCl.

$C_{17}H_{13}N_2Cl$ Ber. Cl 12,64 Gef. Cl 12,55.

Das Amidonaphtacridin selber wird aus dem Salz als sehr wenig krystallisationsfreudiger fester Stoff in Freiheit gesetzt, dessen Schmelzpunkt bei 94—98° liegt, jedoch von kleinen Beimengungen sehr stark beeinflußt wird.

Tetrophanglucosid (XXXI) (H. Jungmann).

Vor fast 10 Jahren hat Karrer[1]) versucht, in die Carboxylgruppe des Atophans den Glucoserest einzuführen. Die Umsetzung des Silbersalzes der Phenylchinolincarbonsäure mit Acetobromglucose verlief glatt, aber die Abspaltung der Acetylgruppen aus dem acetylierten Glucosid ließ sich ohne Lösung der Glucosidbindung nicht durchführen. Überraschenderweise stellte sich heraus, daß beim Tetrophan die Verhältnisse günstiger liegen. Übergießt man Tetrophansilber mit der 10 fachen Menge Toluol, gibt 1 Mol Bromacetoglucose zu, erwärmt ganz kurze Zeit zum Sieden, saugt heiß vom Bromsilber ab und dampft das Filtrat ein, so erhält man als Rückstand eine beim Erkalten festwerdende, gelbliche, zähflüssige Masse. Aus Alkohol krystallisiert das so in 65-proc. Ausbeute gebildete *acetylierte Glucosid* in farblosen kleinen Blättchen, die bei 156° schmelzen, sich schwer in Äther, Petroläther und Benzol, leichter in Alkohol und Aceton lösen. Fehlingsche Lösung wird erst beim längeren Kochen in wäßriger Suspension reduziert.

0,0960 g Subst.: 0,2240 g CO_2, 0,0460 g H_2O.

$C_{36}H_{31}O_{11}N$ Ber. C 63,47 H 5,12

Gef. „ 63,66 „ 5,36.

$[\alpha]_D^{22} = (+ 0{,}85° \cdot 100) : (7{,}988 \cdot 0{,}5) = + 21{,}5°$ (in Pyridin).

[1]) B. **50**, 833 (1917).

Digitized by Google

Läßt man das Produkt mit der 30fachen Menge 5 n-methylalkoholischem NH_3 24 Stunden unter häufigem Umschütteln bei 0° stehen, so erhält man eine goldgelbe klare Lösung. Man saugt im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur den Methylalkohol ab und bekommt als Rückstand eine zähe, weiche, gelbbraune Masse, die beim Zerreiben mit Wasser fast farblos und etwas fester wird. Man trocknet einige Tage im Vakuumexsiccator, wobei das Produkt glashart wird und sich zu einem Pulver zerreiben läßt. Infolge einer kleinen Beimengung von Tetraacetylglucoseester ist der Schmelzpunkt des so in 90-proc. Ausbeute gewonnenen Tetrophanglucosids noch unscharf (70° bis 110°). Zur Reinigung übergießt man mit trockenem Benzol, erhitzt schnell zum Sieden und gießt ab, wobei die Tetraacetylverbindung herausgelöst wird und das Glucosid rein zurückbleibt. Es ist farblos, schmilzt bei 78—80°, löst sich in Alkohol, Äther, Aceton, schwer in Wasser, fast gar nicht in Benzol und Petroläther.

0,1144 g Subst.: 0,2733 g CO_2, 0,0550 g H_2O.

$C_{24}H_{23}O_7N$	Ber. C 65,90	H 5,26
	Gef. „ 65,63	„ 5,42.

$[\alpha]_D^{12} = (+ 0{,}3° \cdot 100) : (7{,}538 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}9980) = + 7{,}97°$ (in Pyridin).

Fehlingsche Lösung wird schon beim kurzen Erwärmen mit der wäßrigen Suspension des Glucosids reduziert, da die Verbindung sehr leicht hydrolysiert wird: erwärmt man sie mit Wasser bis zum Sieden, so wird die geschmolzene Masse nach einigen Minuten fest und geht quantitativ in das bei 252° schmelzende Tetrophan über; mit verdünnter Salzsäure, die schon in der Kälte, vollständiger beim Erwärmen die Substanz löst, findet die Hydrolyse natürlich noch schneller statt.

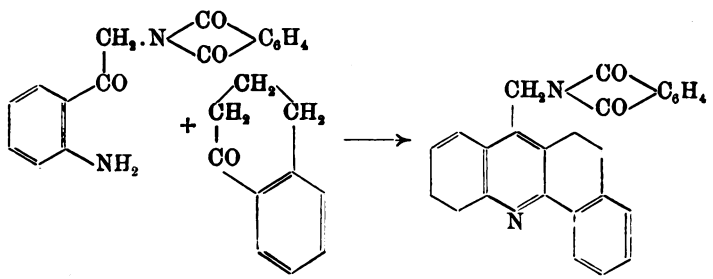
14-Amidomethyldihydronaphtacridin (VI) (H. Jungmann).

Die Synthese der in der Überschrift genannten Verbindung wurde auf einem Wege durchgeführt, der unabhängig von uns fast um dieselbe Zeit von Hanns John[1]

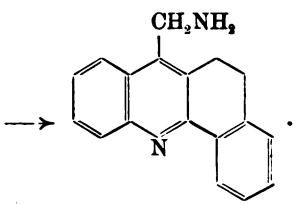
[1]) B. 58, 1489 (1925).

Digitized by Google

benutzt worden ist, um das 2-Phenyl-4-amidomethylchinolin zu gewinnen und der durch folgende Formeln wiedergegeben wird:



1 2



3

Das nach der Vorschrift von Gabriel[1]) dargestellte ω-Phtalimido-o-amidoacetophenon (1) setzt sich mit α-Tetralon in alkoholisch-wäßriger alkalischer Lösung zum Phtalylamidomethyltetrophan zwar in der erwarteten Weise um, jedoch nur in einer Ausbeute von etwa 15 Proc. Mehr als die Hälfte des Ketons kann unverändert zurückgewonnen werden, während das Phtalimidoamidoacetophenon gleichzeitig eine Spaltung unter Bildung von Ammoniak und Phtalsäure erleidet. Diese an reinem Phtalimidoamidoacetophenon von uns nachgewiesene, mit Alkali recht schnell sich vollziehende Spaltung tritt augenscheinlich beim Arbeiten mit Tetralon gegenüber den Johnschen Versuchen mit Acetophenon deshalb in den Vordergrund, weil sich die Reaktion wie überhaupt alle Tetrophansynthesen gegenüber den Atophansynthesen viel langsamer abspielt, so daß die Phtalylverbindung Gelegenheit hat, zu zerfallen, bevor sie

[1]) B. 54, 1068 (1921).

Digitized by Google

in den Pyridinkomplex stabilisiert worden ist.[1]) Nach etwa 20stündigem Erwärmen läßt man erkalten, und saugt den Alkohol im Vakuum ab, wobei sich die klare braungefärbte alkalische Flüssigkeit mit einem voluminösen farblosen Niederschlag, dem noch Tetralon anhaftet, erfüllt. Zur Entfernung des unveränderten Ketons schüttelt man das Ganze mit Äther aus, filtriert das Kondensationsprodukt ab und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Es stellt ein feines, bis 300° nicht schmelzendes Pulver dar und ist in Wasser, Äther und Benzol nahezu unlöslich.

0,0820 g Subst.: 0,2380 g CO_2, 0,0364 g H_2O. — 0,1075 g Subst.: 7,1 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{26}H_{18}O_2N$	Ber.	C 80,00	H 4,62	N 7,18
	Gef.	„ 79,47	„ 4,96	„ 7,50.

Zur Verseifung kocht man mit der etwa 30fachen Menge konz. Salzsäure, bis alles in Lösung gegangen ist 6—8 Stunden), dampft zur Trockne ein und digeriert den schwach gelb gefärbten Rückstand, der aus Phtalsäure und salzsaurem Amidomethyldihydronaphtacridin besteht mit Alkohol–Äther. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das *Dichlorhydrat* in Form langer gelb gefärbter Nadeln, die bei 188—190° unter Aufschäumen schmelzen und sich in Wasser leicht lösen.

0,1154 g Subst.: 0,2731 g CO_2, 0,0562 g H_2O. — 0,0942 g Subst.: 5,56 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{18}H_{18}N_2Cl_2$	Ber.	C 64,87	H 5,41	Cl 21,30
	Gef.	„ 64,56	„ 5,45	„ 21,00.

Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Amidomethylbase fällt in Form eines voluminösen farblosen Niederschlags aus, ist in Alkohol und Äther schwerlöslich und wird von Wasser in erheblichem Maße aufgenommen; der Schmelzpunkt liegt bei 113°.

---

[1]) John schreibt zwar für die Kondensation mit Acetophenon ein 8—10stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade vor, wir halten es aber für sehr wahrscheinlich, daß die Reaktion schon nach viel kürzerer Zeit zu Ende ist.

Digitized by Google

0,1168 g Subst.: 0,3538 g CO_2, 0,0632 g H_2O. — 0,1086 g Subst.: 10,4 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{18}H_{16}N_2$	Ber.	C 83,08	H 6,15	N 10,77
	Gef.	„ 83,01	„ 6,08	„ 10,88.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht leicht die gut krystallisierende Acetylverbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 183° schmilzt. (Ber. N 9,27, Gef. N 9,57).

14-Oxymethyldihydronaphtacridin (VII).
(H. Jungmann.)

Die auf 60° erwärmte Lösung des Amidomethyldihydronaphtacridins in wenig verdünnter Salzsäure schäumt, wenn man eine Lösung von Natriumnitrit hinzufließen läßt, unter Stickstoffentwicklung auf, bleibt aber klar und ändert ihre Farbe nicht merklich. Beim Erkalten scheidet sich etwa die Hälfte des gebildeten Chlorhydrats des *Oxymethyldihydronaphtacridins* als gelbgefärbter krystalliner Niederschlag vom Schmelzp. 190° ab, während der Rest in Lösung bleibt.

0,1008 g Subst.: 4,1 ccm N (22°, 751 mm). — 0,1206 g Subst.: 3,81 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{18}H_{16}ONCl$	Ber.	N 4,71	Cl 11,92
	Gef.	„ 4,65	„ 11,54.

Das *freie Oxymethyldihydronaphtacridin* ist farblos, merklich löslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und verdünnten Säuren, dagegen zum Unterschied von Tetrophan unlöslich in Soda. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°.

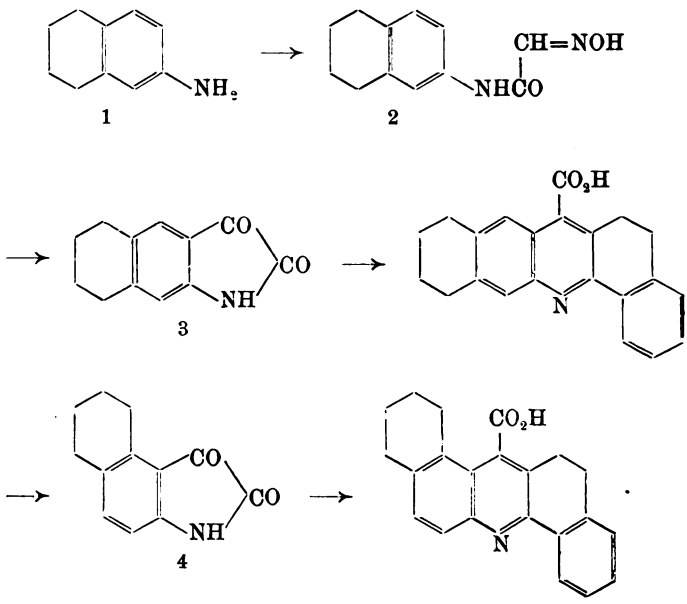
0,0977 g Subst.: 4,6 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{18}H_{15}ON$	Ber.	N 5,36	Gef, N 5,39.

11,12-Tetramethylentetrophan (XII).
(F. Zobel.)

Aus dem verhältnismäßig leicht zugänglichen ar-β-Amidotetrahydronaphtalin (1) hofften wir mit Hilfe der Sandmeyerschen Synthese die zwei theoretisch möglichen Tetralylisatine 3 und 4 und daraus die zwei isomeren Tetramethylentetrophane zu fassen.

Digitized by Google



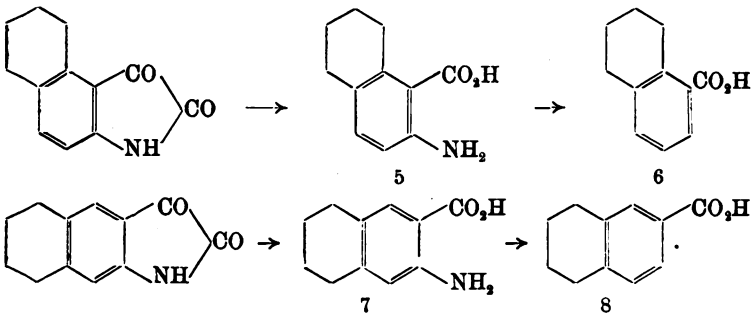
1 2 3 4

Der erste Teil unserer Erwartung ging glatt in Erfüllung. Wie bei der nach der Skraupschen Synthese stattfindenden Angliederung des Pyridinringes, die gleichzeitig in linearer und angulärer Weise erfolgt[1]), so findet auch bei dem Ringschluß durch die Kette CO—CO gleichzeitig die Bildung der angulären und linearen Verbindung statt, die sich überraschend leicht durch das verschiedene Verhalten ihrer alkalischen Lösungen gegen Essigsäure — die eine Isatinsäure ist fällbar, die andere offenbar stärker saure nicht und wird erst durch Salzsäure niedergeschlagen — haben trennen lassen. Die schwächer saure Verbindung entspricht dem angulären Isatin, denn sie ließ sich zur ar-α-Tetrahydronaphtalincarbonsäure abbauen, während die isomere Säure den analogen Abbau zur ar-β-Tetrahydronaphtalincarbonsäure gestattete.

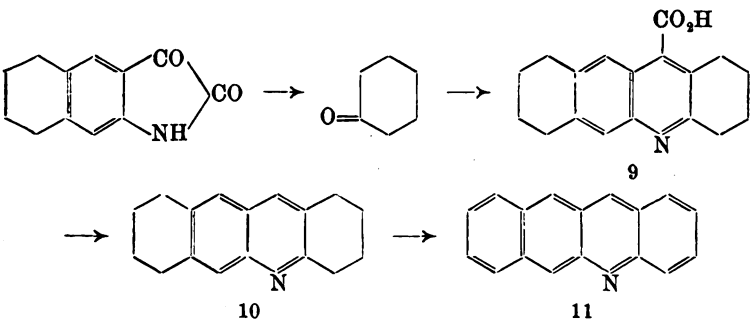
---

[1]) J. v. Braun u. H. Gruber, B. 55, 1710 (1922).

Digitized by Google



Überdies ließ sich die letztere im Sinne der Formeln



in recht glatter Weise in das lineare Benzoacridin 11 verwandeln. Die analoge Umsetzung mit dem angulären Isatin ließ sich überraschenderweise nicht durchführen, wie denn die Verbindung sich auch andern Ketonen, z. B. dem Acetophenon gegenüber als resistent erwies, ganz im Gegensatz zu der weiter unten beschriebenen isomeren angulären Isatinverbindung. Es konnte infolgedessen von den zwei erwarteten pentacyclischen Tetrophanen nur die in der Überschrift genannte Verbindung XII erhalten werden.

Wenn man das β-Amidotetralin (1) in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin und Chloralhydrat nach der Sandmeyerschen Vorschrift kocht, so scheidet sich die Isonitrosoverbindung 2 in glänzenden hellgelben Blättchen ab. Nach 2 Stunden läßt man erkalten, saugt ab, wäscht gut mit Wasser aus und erhält die Verbindung in einer Ausbeute von rund 80 Proc. und in einer fast sofort analysenreinen Form. Der Schmelzpunkt liegt bei 166°

Digitized by Google

und ändert sich nach der Reinigung durch Lösen in Alkali und Fällen mit Säure kaum noch.

0,1478 g Subst.: 16,7 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{12}H_{14}N_2O_2$ Ber. N 12,84 Gef. N 12,96.

Der Isatinringschluß wurde durch $^1/_4$stünd. Behandeln bei 70° mit 90-proc. Schwefelsäure bewerkstelligt. Der nach dem Eingießen in Wasser resultierende rotbraune Niederschlag hinterläßt nach dem Ausziehen mit Äther in geringer Menge ein amorphes, graubraunes Pulver, während der Äther in einer 70 Proc. der Theorie betragenden Ausbeute das Gemisch der zwei Isatine aufnimmt und sie nach dem Abdunsten in Form eines ziegelroten, unscharf bei 120—160° schmelzenden Pulvers zurückläßt. Aus dem Gemisch läßt sich durch Behandlung mit Benzol und mit Alkohol das in beiden Lösungsmitteln etwas schwerer lösliche, anguläre *Tetrahydronaphtisatin* (4) rein vom Schmelzp. 189° jedoch nur in geringer Menge herausarbeiten; die Isolierung des linearen Isomeren aus den Filtraten gelingt aber nicht. Wenn man nun die kalte Lösung des Isatingemisches in 2 n-NaOH mit etwas überschüssiger 10-proc. Essigsäure versetzt, so fällt in einer 70 Proc. des Ausgangsmaterials betragenden Menge ein ziegelrotes Pulver aus, das bei 175 bis 180° schmilzt, dessen Menge sich auch nach längerem Stehen der essigsauren Lösung nicht vermehrt und das die anguläre Verbindung darstellt. Das Filtrat läßt auf Zusatz von konz. Salzsäure einen mehr gelb gefärbten Niederschlag ausfallen, der in rohem Zustande fast denselben Schmelzpunkt zeigt, nicht ganz 30 Proc. des Ausgangsmaterials beträgt und die lineare Verbindung 3 darstellt.

Das *anguläre Tetrahydronaphtisatin* schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 189—190°.

0,0973 g Subst.: 0,255 g CO_2, 0,0520 H_2O.

$C_{12}H_{11}O_2N$ Ber. C 71,62 H 5,51

Gef. „ 71,70 „ 5,77.

Bei mehrstündigem Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade geht es in das Phenylhydrazon über, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe, glänzende, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 221° darstellt.

Digitized by Google

0,1330 g Subst.: 16,7 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{18}H_{17}ON_3$ Ber. N 14,34 Gef. N 14,20.

Beim Kochen mit einer essigsauren o-Phenyldiaminlösung erhält man das hellgelbe Chinoxalinderivat, das sich aus Eisessig umkrystallisieren läßt und bis 300° nicht schmilzt.

Ber. N 15,38 Gef. N 15,1.

Löst man das Isatin in warmer Natronlauge, läßt Wasserstoffsuperoxyd in kleinem Überschuß zutropfen und säuert nach dem Erkalten mit Essigsäure an, so erhält man eine Fällung, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 138° schmilzt, zweifellos das *α-Carboxy-β-Amidotetralin* darstellt und die wir der Diazotierung in schwefelsaurer Lösung und der Behandlung mit heißem Alkohol bei Gegenwart von etwas Kupferpulver unterwarfen. Beim Einengen der alkoholisch wäßrigen Flüssigkeit resultierte ein brauner Krystallbrei, der nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 150° schmolz und sich identisch mit der α-Tetrahydronaphthalincarbonsäure (6)[1]) erwies.

0,1026 g Subst.: 0,2809 g CO_2, 0,0652 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$ Ber. C 74,97 H 6,87

Gef. „ 74,70 „ 7,11.

In alkalischer Lösung ließ sich das Isatin weder mit Acetophenon noch mit Cyclohexanon oder α-Tetralon zur Kondensation bringen.

Das *lineare Tetrahydronaphtisatin* schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol etwas höher als die anguläre Verbindung (bei 192—193°), nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig steigt der Schmelzpunkt auf 195° und bleibt dann konstant. Das Gemisch der beiden Isatine verflüssigt sich bereits von 135° ab.

0,1277 g Subst.: 0,3345 CO_2, 0,0646 H_2O.

$C_{12}H_{11}O_2N$ Ber. C 71,62 H 5,51

Gef. „ 71,50 „ 5,66.

Die Farbe der linearen Verbindung zeigt eine mehr gelbrote Nuance. Das mit Phenylhydrazin aus ihr entstehende *Phenylhydrazon* ist etwas dunkler gelb gefärbt als das Derivat des angulären Stoffes und schmilzt höher (255°).

0,1078 g Subst.: 13,5 ccm N (21°, 768 mm).

$C_{18}H_{17}ON_3$ Ber. N 14,4 Gef. N 14,8.

Das *gelbe Chinoxalinderivat* (Ber. N 15,38 Gef. N 15,3) schmilzt auch bis 300° nicht.

---

[1]) J. v. Braun, B. 55, 1704 (1922).

Digitized by Google

Der in analoger Weise wie bei der angulären Verbindung durchgeführte Abbau mit Wasserstoffsuperoxyd führte zu einer Amidosäure (7), die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol fast farblose Prismen vom Schmelzp. 183° darstellte

0,1211 g Subst.: 0,3054 g CO_2, 0,0764 g H_2O.

$C_{11}H_{13}O_2N$	Ber.	C 69,10	H 6,85
	Gef.	„ 68,80	„ 7,06

und die Carboxyl- und Amidogruppe in β-Stellung im aromatischen Kern tragen muß: denn nach der Diazotierung, Verkochen mit Alkohol und Eindampfen resultierte ein Krystallbrei, der nach dem Umkrystallisieren aus Sprit den Schmelzp. 153° der *β-Tetrahydronaphtalincarbonsäure* (8) zeigte (Mischprobe) und sich mit der α-Säure schon bei 110—125° verflüssigte.

0,1294 g Subst.: 0,3548 g CO_2, 0,0817 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$	Ber.	C 74,97	H 6,87
	Gef.	„ 74,80	„ 7,07.

Im Gegensatz zur angulären Verbindung kondensiert sich die lineare Verbindung mit Ketonen recht glatt. Kocht man sie in wäßrig-alkoholischer Lösung mehrere Stunden mit *Cyclohexanon*, verjagt den Alkohol, entfernt die geringe Trübung durch Ausäthern und säuert die hellgelbe Flüssigkeit mit Essigsäure an, so erhält man die *Octohydrobenzacridincarbonsäure* (9) als gelbes krystallines Pulver, das bis 300° nicht schmilzt.

0,1389 g Subst.: 6,2 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{18}H_{19}O_2N$	Ber. N 4,98	Gef. N 5,13.

Gegen 350° wird Kohlensäure abgespalten und wenn man die Abspaltung im Vakuum vornimmt und weiter erhitzt, so destilliert unter 15 mm das *Octohydrobenzacridin* (10) um 380° als fast farbloses schnell erstarrendes Öl über. Aus Toluol erhält man es in farblosen, glänzenden Krystallen vom Schmelzp. 146°, die sich kaum in Äther lösen.

0,1414 g Subst.: 0,4443 g CO_2, 0,1060 g H_2O.

$C_{17}H_{19}N$	Ber.	C 86,02	H 8,07
	Gef.	„ 85,70	„ 8,39.

Digitized by Google

Das Pikrat ist selbst in heißem Alkohol kaum löslich und schmilzt bei 208°. Das Jodmethylat stellt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 231° dar.

Beim Destillieren der Base bei dunkler Rotglut über Bleioxyd im Kohlensäurestrom erhält man ein festes Destillat, das mit heißer Salzsäure ausgezogen, mit Natronlauge gefällt und aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die erhaltene, in Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösliche Base — goldbraune, glänzende Blättchen — erwies sich mit dem *linearen Benzoacridin* (11) identisch (Schmelzp. 223°).

0,1440 g Subst.: 0,4680 g CO_2, 0,0638 g H_2O.

$C_{17}H_{11}N$	Ber. C 89,05	H 4,84
	Gef. „ 88,63	„ 4,89.

Das Platinsalz, ein im Wasser schwer lösliches gelbes Pulver zeigte den Zersetzungsp. 242°.

Ber. Pt 25,01 Gef. Pt 24,80.

Die beiden Tetrahydronaphtisatine sind so leicht zugänglich, daß der Gedanke nahe lag, sie durch Dehydrierung in die zugehörigen Naphtisatine zu verwandeln. Es war uns leider bis jetzt noch nicht möglich, diese präparative Aufgabe zu lösen. Bleioxyd bei Temperaturen bis 230° war ohne Wirkung, ebenso das Erwärmen mit alkoholischer Jodlösung mit und ohne Zusatz von Kaliumacetat. Läßt man Brom einwirken, so findet eine Umsetzung statt, sie besteht aber lediglich in einer Bromierung und zwar eignet sich hierzu am besten das Arbeiten in Chloroformlösung.

Geht man von der angulären Verbindung aus, so tritt, auch wenn man mehr als 1 Mol Brom anwendet, nur 1 Atom in das Molekül ein und man erhält nach dem Verjagen des Chloroforms einen Rückstand, der aus Eisessig gut krystallisiert, bei 223° schmilzt, die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_2NBr$ besitzt und das Brom vermutlich benachbart zur NH-Gruppe im aromatischen Kern enthält.

0,0810 g Subst.: 0,1538 g CO_2, 0,0284 g H_2O.

$C_{12}H_{10}O_2NBr$	Ber. C 51,40	H 3,60
	Gef. „ 51,80	„ 3,92.

Bei der linearen Verbindung geht die Bromierung leicht weiter und man muß, um eine Monobromierung zu erzielen, mit einer genau berechneten Menge Brom arbeiten. Das Monobromprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 236° und dürfte das Brom auch in Nachbarschaft zum NH-Komplex enthalten.

0,1101 g Subst.: 0,0750 g AgBr.

$C_{12}H_{10}O_2NBr$ Ber. Br 28,54 Gef. Br 28,98.

Digitized by Google

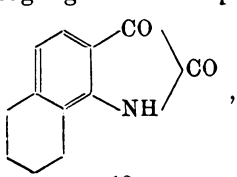
Die Umsetzung des linearen Tetrahydronaphtisatin mit *Tetralon* verläuft sehr langsam, so daß die Ausbeute nach 48 Stunden kaum 50 Proc. beträgt. Das *11,12-Tetramethylentetrophan* (XX) wird mit Essigsäure als gelbliches Pulver gefällt, das in Alkohol sehr schwer löslich ist und zur Reinigung erst mit heißem Alkohol gewaschen und dann in Soda gelöst und mit verdünnter Säure niedergeschlagen wurde. Es ist dann kaum gefärbt und schmilzt bei 308°.

0,0800 g Subst.: 3 ccm N (19°, 766 mm).

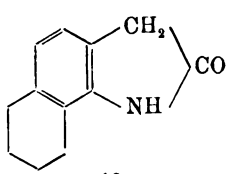
$C_{23}H_{19}O_2N$ Ber. N 4,26 Gef. N 4,34

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (320—330°) erhielten wir einen dunklen Rückstand, der nach dem Lösen in Benzol durch Zusatz von wenig Petroläther dunkle Flocken ausfallen ließ. Das gelbe Filtrat lieferte nach dem Einengen und Zusatz von mehr Petroläther das der Verbindung XX entsprechende Decarboxyprodukt, das pentacyclische *Hexahydrodibenzacridin* als citronengelben Niederschlag vom Schmelzpunkt 140—141°, den wir fürs erste noch nicht näher untersucht haben.

Im Anschluß an die vorstehend beschriebenen Versuche sei erwähnt, daß, ähnlich dem β-Amidotetrahydronaphtalin, für das der Vorgang auf S. 26 genau formuliert ist, das α-Amidotetrahydronaphtalin[1]) sich mit Hilfe der Sandmeyerschen Methode in das zugehörige Isatin (12) leicht verwandeln läßt, während bekanntlich beim α-Naphtylamin der Übergang nicht realisierbar ist. Leider war es auch hier nicht möglich mit Hilfe von Brom, Jod und Bleioxyd den Übergang in das Naphtisatin selber zu erzielen.



12



13

Die Isonitrosoverbindung scheidet sich schon während des Kochens des Tetralylamins mit Hydroxylamin und Chloralhydrat in Form brauner, glänzender Blättchen ab. Der nach dem Erkalten abgesaugte Stoff (Ausbeute 55 Proc.) enthält noch 20 Proc. Verunreinigungen, die durch Lösen in Alkali, Filtrieren und Ausfällen mit verdünnter Säure entfernt werden. Die als hellgelbes Pulver nunmehr ausgefällte Iso-

[1]) Nach Versuchen von Frl. Dr. L. Brauns.

Digitized by Google

nitrosoverbindung kann durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol rein vom Schmelzp. 179° erhalten werden.

0,1038 g Subst.: 0,2511 g CO_2, 0,0599 g H_2O.

$C_{12}H_{14}N_2O_2$	Ber. C 66,03	H 6,56
	Gef. „ 66,00	„ 6,45.

Der bei 75° mit Schwefelsäure durchgeführte Isatinringschluß verläuft auch nur mit einer nicht ganz 40 Proc. betragenden Ausbeute. Das dunkle Rohprodukt wurde durch erschöpfendes Ausziehen mit Äther im Soxleth von dunklen Beimengungen befreit, und nach dem Verdunsten des Äthers aus Alkohol umkrystallisiert. Das anguläre Tetrahydronaphtisatin (12) stellt orangerote Krystalle vom Schmelzpunkt 228° dar.

0,1295 g Subst.: 0,3390 g CO_2, 0,0644 g H_2O.

$C_{12}O_2H_{11}N$	Ber. C 71,61	H 5,47
	Gef. „ 71,41	„ 5,56.

Das durch Erhitzen mit Anilin in alkoholischer Lösung erhaltene *Anil* ist orangerot gefärbt und schmilzt bei 245°.

Ber. N 10,14 Gef. N 10,14.

Das in alkoholisch-wäßriger Lösung beim Stehen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda sich in feinen hellgelben Krystallen ausscheidende Oxim schmilzt bis 300° nicht.

Ber. N 12,94 Gef. N 12,73.

Mit Natriumamalgam wurde aus dem Isatin in der üblichen Weise das farblose, bei 190° schmelzende, sich an der Luft wieder zum Isatin oxydierende Dioxindol erhalten, welches durch weitere Reduktion mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrom das *Tetrahydro-naphtoxindol* (13) vom Schmelzp. 161° lieferte.

0,1344 g Subst.: 0,3776 g CO_2, 0,0792 g H_2O.

$C_{12}H_{13}ON$	Ber. C 77,00	H 6,95
	Gef. „ 76,73	„ 6,61.

Durch Umsetzung mit Acetophenon in wäßrig-alkoholischer alkalischer Lösung, die hier im Gegensatz zum Isatin 4 recht glatt verläuft, wurde die Verbindung XVII erhalten, die früher[1]) aus α-Tetralylamin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd gewonnen worden war und deren Beschreibung wir durch die Darstellung ihres Methylesters (aus dem Silbersalz- und Jodmethyl), eines farblosen bei 66° schmelzenden Krystallpulvers vervollständigten.

[1]) B. 55, 3687 (1922).

Digitized by Google

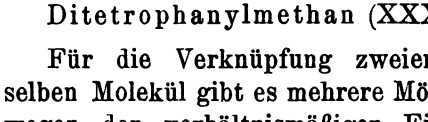
0,1336 g Subst.: 0,3862 g CO_2, 0,0616 g H_2O.

$C_{21}H_{19}O_2N$	Ber. C 78,95	H 7,67
	Gef. „ 78,86	„ 7,50.

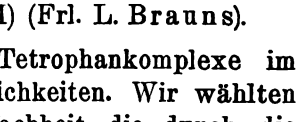
Bei der Behandlung des Isatins mit Brom erwies es sich schwieriger als bei den zwei vom β-Amidotetralin sich ableitenden Isatinen, die Bromierung auf die Einführung eines einzigen Atoms zu beschränken: eine Dehydrierung zum Naphtisatin ließ sich nicht erreichen.

Ditetrophanylmethan (XXXII) (Frl. L. Brauns).

Für die Verknüpfung zweier Tetrophankomplexe im selben Molekül gibt es mehrere Möglichkeiten. Wir wählten wegen der verhältnismäßigen Einfachheit die durch die Formel XXXII zum Ausdruck gebrachte Verbindung, zu deren Darstellung wir das p, p'-Diisatylmethan (1) benötigten.



1



2

Es ließ sich ohne Schwierigkeit aus dem p, p'-Diaminodiphenylmethan nach Sandmeyer über die Diisonitrosoverbindung erhalten; die Verbindung ist inzwischen unabhängig von uns von W. Borsche und R. Meyer[1]) dargestellt worden, so daß sich eine nähere Beschreibung erübrigt.

Wir möchten nur darauf hinweisen, daß wir den Schmelzpunkt des p, p'-Di-(oximinoacetyl-)amino-diphenylmethans statt bei 212° bei 224° gefunden haben und daß wir eine verhältnismäßig langsame Umwandlung der dem Diisatin entsprechenden Isatinsäure in das Diisatin selber beobachten konnten. Säuert man nämlich die alkalische Lösung des Diisatins mit Salzsäure an, so erhält man einen gelben Niederschlag — offenbar die freie Säure — der mit überschüssiger Säure sich löst und erst allmählich das Diisatin abscheidet und der, wenn man ihn sich selber überläßt ganz langsam sich unter Tiefrotfärbung verändert. Versetzt man die salzsaure Lösung der Diisatinsäure mit 2 Mol. Natriumnitrit und kocht auf, so erhält man unter Stickstoffentwicklung die Abscheidung eines Niederschlags, der N-frei ist, oberhalb von 360° schmilzt und sich als das *Di-(o-oxybenzoylameisensaure)-methan* (2) erweist.

[1]) B. 54, 2841 (1921).

Digitized by Google

0,1260 g Subst.: 0,2729 CO_2, 0,0390 H_2O.

$C_{17}H_{12}O_8$	Ber. C 59,31	H 3,51
	Gef. „ 59,09	„ 3,46.

Wir stellten endlich noch fest, daß in dem Diisatylmethan die mittelständige CH_2-Gruppe sich recht glatt zum Carbonyl oxydieren läßt. Die einzige Schwierigkeit bei der Darstellung dieses für mannigfache weitere Umwandlungen recht geeigneten *Diisatylbenzophenons* bildete, da das Diisatylmethan in Eisessig zu schwer löslich ist, das Ausfindigmachen eines passenden Lösungsmittels. Ein solches fanden wir in der Monochloressigsäure, die sowohl die Chromsäure als auch das Diisatylmethan in ausreichender Menge (etwa 1 Proc.) auflöst. Bei Anwendung der doppelten berechneten Menge CrO_3 und etwa 10 Minuten langem Kochen erhält man das Disatylketon, wenn man die Reaktionsflüssigkeit in Wasser gießt, mit fast 50 Proc. Ausbeute als einen sich sehr langsam absetzenden, rotbraunen feinflockigen in allen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlag, der bis 360° nicht schmilzt und beim Ansäuern seiner alkalischen Lösung im Gegensatz zum Methankörper sich sofort abscheidet.

0,1228 g Subst.: 0,285 CO_2, 0,0314 H_2O.

$C_{17}H_8O_5N_2$	Ber. C 63,75	H 2,52
	Gef. „ 63,49	„ 2,86.

Die *Umsetzung* des *Diisatylmethans* mit *α-Tetralon* verläuft recht glatt. Das rohe *Ditetrophan* (XXXII) fällt in gelben Flocken aus (Ausbeute 65 Proc. d. Th.) und wird zuerst zur Reinigung mit heißem Eisessig zerrieben und abgesaugt. Man löst es dann in der Wärme in einer konz. wäßrigen Lösung von etwas überschüssigem Natriumcarbonat, läßt erkalten, saugt das in reichlicher Menge abgeschiedene farblose Natriumsalz ab und zerlegt mit verdünnter Essigsäure. Das so erhaltene *Ditetrophenylmethan* ist nur ganz schwach gefärbt und schmilzt unter Kohlensäureabspaltung bei 305° bis 308°.

0,1181 g Subst.: 0,3414 CO_2, 0,0491 H_2O.

$C_{37}H_{28}O_4N_2$	Ber. C 78,98	H 4,66
	Gef. „ 78,67	„ 5,01.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, konnten wegen der außerordentlichen Schwerlöslichkeit der Alkalisalze der Verbindung (auch das Lithiumsalz bildet keine Ausnahme) bei der pharmakologischen Untersuchung keine ganz zuverlässigen Resultate erhalten werden.

Digitized by Google

6,7-Benzotetrophan (X) (O. Bayer).

Im Gegensatz zum Tetrahydronaphtalin, das sich nach den schönen Untersuchungen von G. Schroeter[1]) mit Chromsäure zum α-Tetralon oxydieren läßt, ist die entsprechende Oxydation beim Tetrahydroanthracen nicht durchführbar: man bekommt als Oxydationsprodukt das Chinon.[2])

Das für unsere Versuche benötigte Benzotetralon (1) läßt sich aber durch katalytische Hydrierung des α-Anthrols gewinnen, wobei jedoch die Verhältnisse weit komplizierter als bei der Reduktion des α-Naphtols liegen, das in ausgezeichneter Ausbeute unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff das α-Tetralon liefert. Auch das α-Tetrahydroanthracenketon selber zeigt gegenüber dem α-Tetralon gewisse sehr unerwartete Eigentümlichkeiten in seinem Verhalten. Wir werden in einer späteren Mitteilung den Gesamtverlauf der α-Anthrolhydrierung mit Hilfe von viel und von wenig Wasserstoff eingehend beschreiben und wollen uns im folgenden bloß auf die zur zweckmäßigen Darstellung des Benzotetralons notwendigen Daten beschränken.

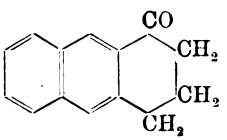
Was zunächst das α-Anthrol selbst betrifft, so haben wir bei seiner Darstellung aus der α-Anthracensulfosäure durch Schmelzen mit Alkali[3]) festgestellt, daß es zweckmäßig ist, die Kalischmelze ohne sie festwerden zu lassen in gut gekühlte Salzsäure einzugießen, das in gut filtrierbarer Form abgeschiedene Anthrol scharf abzusaugen und mit Äther durchzurühren. Es geht alles bis auf einen kleinen schlammigen Rückstand in Lösung und man hat nur nötig, die ätherische Lösung mit $CaCl_2$ zu trocknen und im Vakuum zu destillieren, um das α-Anthrol in ausgezeichneter Ausbeute von rund 60 Proc. in vollkommen reiner Form zu bekommen. Es destilliert unter 13 mm unter Hinterlassung eines nur kleinen Rückstandes bei 220—230° (Hauptmenge 224°), ist fast farblos und schmilzt bei etwas über 150°. Einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhöht den Schmelz-

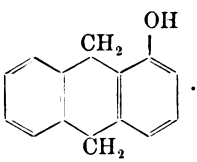
[1]) DRP. 346948. [2]) G. Schroeter, B. 58, 2003 (1925).
[3]) R. E. Schmidt, B. 37, 70 (1904); H. Dienel, B. 38, 2862 (1905).

Digitized by Google

punkt zu einer bisher noch nicht beim α-Anthrol beobachteten Höhe von 158°.

In Dekalinlösung (4fache Menge) nimmt das α-Anthrol im Rührautoclaven bei Gegenwart von Nickel den Wasserstoff mit großer Leichtigkeit unterhalb von 200° auf. Sorgt man dafür, daß annähernd 2 Atome absorbiert werden, so erhält man nach dem Erkalten eine von Nickelpulver durchsetzte Dekalinlösung, in welcher außer etwas Ausgangsphenol das gewünschte Keton (1), ferner *meso-Dihydro-α-anthrol* (2) und endlich noch ein höher molekularer Stoff (A) enthalten sind: wie später auf Grund noch anderer Beobachtungen mitgeteilt werden wird, bildet das Mesodihydroanthrol möglicherweise das erste Reduktionsprodukt und das Keton entsteht erst sekundär daraus.

1 

2 

Die Aufarbeitung des Hydriergutes geschieht in der Weise, daß man den Autoclaveninhalt mit Äther verdünnt, vom Nickel filtriert, die rote Lösung von Äther befreit und fraktioniert mit Petroläther fällt. Der erste Zusatz von Petroläther (ein dem Dekalin gleiches Volum) hat die Abscheidung einer braunroten Krystallmasse (A) der zweite gleiche Zusatz einer gelblich gefärbten (B) zur Folge, das Filtrat hinterläßt nach dem Abdestillieren des Petroläthers und Dekalins im Vakuum einen beim Zerreiben mit Petroläther auch fest werdenden Rückstand C.A geht beim Auskochen mit Methylalkohol zur Hälfte in Lösung und hinterläßt als Rückstand die vorhin erwähnte höher molekulare Substanz, auf die wir an dieser Stelle nicht eingehen wollen. B löst sich restlos in Holzgeist, kann mit der Lösung von A vereinigt werden und durch Zusatz von Alkali in alkalilösliches Anthrol und alkaliunlösliches Keton getrennt werden. Genau so läßt sich aus C das darin noch enthaltene Keton isolieren, während der alkalilösliche Teil hier nicht allein das Ausgangsphenol, sondern dessen Gemisch mit dem Mesodihydro-

Digitized by Google

anthrol darstellt. Die beiden mit verdünnter Säure ausfällbaren Stoffe zeigen eine verschiedene Löslichkeit in Benzol, durch welches sie recht glatt voneinander getrennt werden können. Das in Äther leicht lösliche Dihydroanthrol, welches Pleus[1]) aus dem Chinizarin mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure gewonnen hat, konnten wir durch sorgfältiges Umkrystallisieren etwas höher schmelzend (100° statt 94°) erhalten und es im übrigen durch die bei 84° schmelzende Acetylverbindung mit dem Pleusschen Körper identifizieren. Seine Menge beträgt nicht ganz 10 Proc. des Ausgangsmaterials, die des Ketons fast 30 Proc., fast ebensoviel die des zurückgewonnenen Anthrols.

Das *α-Tetrahydroanthracenketon* läßt sich im Vakuum unzersetzt überdestillieren (Siedep. 218—220° unter 16 mm), ist leicht löslich in Benzol, weniger in kaltem Äther und Methylalkohol, fast unlöslich in Petroläther und wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äther in schneeweißen Nadeln vom Schmelzp. 95—96° erhalten.

0,0960 g Subst.: 0,3027 CO_2, 0,0524 H_2O.

$C_{14}H_{12}O$	Ber. C 85,70	H 6,17
	Gef. „ 86,00	„ 6,11.

Das *Oxim* scheidet sich aus der wäßrig-alkoholischen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda versetzten Lösung des Ketons bei kurzem Stehen fest ab und stellt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol farblose Krystalle vom Schmelzp. 170° dar.

0,1380 g Subst.: 8,6 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{14}H_{13}NO$	Ber. N 6,63	Gef. N 7,07.

Das in wäßrig-methylalkoholischer Lösung sich fest abscheidende *Semicarbazon* ist in organischen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich und zersetzt sich bei 250°.

0,1696 g Subst.: 24,4 ccm N (20°; 752 mm).

$C_{15}H_{15}ON_3$	Ber. N 16,60	Gef. N 16,31.

Das beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und etwas Alkohol sich in gelben Krystallen abscheidende *Phenylhydrazon* schmilzt nach dem Umlösen aus Alkohol bei 116°.

0,1107 g Subst.: 9,3 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{20}H_{18}N_2$	Ber. N 9,78	Gef. N 9,68.

[1]) B. 35, 2926 (1902).

Digitized by Google

Das Keton, welches den unveränderten Naphtalinkomplex enthält, zeichnet sich durch die auf den ersten Blick überraschende Eigenschaft aus, sich mit Pikrinsäure und zwar im molekularen Verhältnis zu verbinden. Man erhält die Verbindung in citronengelben, bei 118° schmelzenden Nadeln (Mischprobe mit Pikrinsäure etwa 100°) wenn man die konzentrierten warmen ätherischen Lösungen der Komponenten zusammengießt und erkalten läßt.

0,1277 g Subst.: 11,4 ccm N (27°, 754 mm).

$C_{20}H_{15}N_3O_7$ Ber. N 9,88 Gef. N 10,10.

Sehr überraschend ist das Verhalten des Tetrahydroanthracenketons beim Erhitzen für sich. Wenn man es einige Minuten bei gewöhnlichem Druck im Sieden erhält, so sinkt der Schmelzpunkt um 4—5° und wenn man die Masse sorgfältig aus Alkohol umkrystallisiert, so gelingt es, aus den schwerstlöslichen Anteilen in vollkommen reiner Form Anthracen zu isolieren. Der nähere Mechanismus der Umwandlung, bei der einfach Wasser abgespalten wird, ist uns noch nicht ganz klar.

Die *Kondensation* mit *Isatin* verläuft in sehr glatter Weise und liefert das Tetrophan XV als einen mit Essigsäure aus der alkalischen Lösung in citronengelben Flocken ausfallenden Niederschlag, der in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Die Reinigung geschah über das in überschüssiger Soda schwer lösliche, daraus in prachtvollen, langen, farblosen Nadeln krystallisierende Natriumsalz.

0,1543 g Subst.: 0,4538 CO_2 0,0674 H_2O.

$C_{22}H_{15}NO_2$ Ber. C 80,20 H 4,66

Gef. „ 80,10 „ 4,89.

Das *6,7-Benzotetrophan* schmilzt bei 300° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung. Führt man das Erhitzen im Vakuum durch, so destilliert ein bald erstarrendes, dickes Öl über, das zur Reinigung in heißem Benzol gelöst, durch Petroläther von kleinen Verunreinigungen befreit, im Vakuum zur Trockne gebracht und noch einmal aus wenig Benzol–Petroläther umkrystallisiert wurde. Man erhält so das dem Benzotetrophan entsprechende pentacyclische *Dihydrobenzo-*

Digitized by Google

naphtacridin in Form schwach gelb gefärbter, bei 160° schmelzender Krystalle, die leicht löslich in Benzol, weniger löslich in kaltem Alkohol und Äther sind.

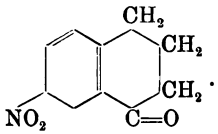
0,0997 g Subst.: 0,3060 CO_2, 0,0480 H_2O.

$C_{21}H_{15}N$	Ber. C 89,66	H 5,38
	Gef. „ 89,20	„ 5,73.

Beim Übergießen mit konz. Salzsäure geht die Base in ein schwer lösliches, tiefrotes Chlorhydrat über.

In Stellung 7 substituierte Tetrophanderivate (XV) (H. Jungmann).

Der Zugang zu den in Stellung 7 substituierten Tetrophanen wird durch das m-Nitrotetralon (1) erschlossen, welches auf 2 Wegen erhalten werden kann: durch Nitrierung des Tetralons mit rauchender Salpetersäure oder der γ-Phenylbuttersäure mit Salpeter–Schwefelsäure



1

Aus der Identität der beiden Produkte ergibt sich bereits die Konstitution der Verbindung, die weiterhin noch durch Reduktion zum bekannten ar-β-Amidotetralin erhärtet werden konnte.

Löst man γ-Phenylbuttersäure in der 6 fachen Menge konz. Schwefelsäure, setzt bei $-10°$ eine Lösung von 0,5 Teilen konz. HNO_3 in 10 Teilen konz. H_2SO_4 zu und gießt nach 1 Stunde in Eiswasser, so fällt mit 50-proc. Ausbeute einen sodaunlöslichen Niederschlag aus, der nach dem Lösen in wenig Äther unter Zusatz von Petroläther den Schmelzp. 105° zeigt und in allen Eigenschaften mit dem weiter unten beschriebenen Produkt identisch ist. Ein im wesentlichen aus dem m-Nitrotetralon-1 bestehendes Produkt erhält man, wenn man Tetralon bei $-10°$ in die 10 fache Menge rauchender Salpetersäure unter Turbinieren tropfen läßt. Nach kurzem Stehen gießt man die

Digitized by Google

rötlich gefärbte Flüssigkeit auf Eis, löst das Abgeschiedene (91 Proc. Ausbeute) in warmem Alkohol und läßt auskrystallisieren, wobei mit 75-proc. Ausbeute einheitliches m-Nitrotetralon herauskommt. Das alkoholische Filtrat liefert beim Verdünnen mit Wasser in 15-proc. Ausbeute eine um 72° herum schmelzende Fällung, die neben kleinen Mengen m-Nitrotetralon wohl dessen Isomeres bzw. zwei Isomere enthält. Sie sind im Gegensatz zur Metanitroverbindung mit Wasserdampf flüchtig und in organischen Lösungsmitteln leichter löslich. Wir haben sie einstweilen nicht näher untersucht. Die m-Nitroverbindung krystallisiert sehr schön in farblosen derben Krystallen, ist leicht löslich in Alkohol, Ligroin, Aceton und Chloroform, weniger in Äther und wird auch von heißem Wasser etwas aufgenommen. Sie läßt sich nicht ganz ohne Zersetzung destillieren.

0,2118 g Subst.: 0,2797 g CO_2, 0,0516 g H_2O. — 0,1063 g Subst.: 6,7 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{10}H_9O_3N$	Ber. C 62,83	H 4,71	N 7,33
	Gef. „ 62,65	„ 4,74	„ 7,32.[1])

Mit Zinnchlorür und Salzsäure wird das Nitroketon sehr glatt reduziert. Die durch Zerlegung des in glänzenden farblosen Nadeln abgeschiedenen Zinndoppelsalzes mit Alkali erhaltene Ketonbase ist fest und kann durch 1 maliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser analysenrein gewonnen werden. Sie schmilzt bei 136°, löst sich recht schwer in Äther und Alkohol, leicht in heißem Wasser, Aceton und Chloroform.

0,1333 g Subst.: 0,3367 g CO_2, 0,0888 g H_2O. — 0,0937 g Subst.: 7,6 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{10}H_{11}ON$	Ber. C 74,53	H 6,83	N 8,67
	Gef. „ 74,50	„ 6,89	„ 8,95.

[1]) Kurze Zeit, nachdem diese Versuche ausgeführt worden waren, wurde im D. R. P. 397150 (Friedländer, **14**, 460) eine durch Oxydation des β-Nitrotetralins entstehende Nitrotetralonverbindung beschrieben, für welche die Frage offen gelassen wurde, ob in ihr die NO_2-Gruppe sich in meta- oder para-Stellung zum Carbonyl befindet. Da der Körper bei 118° schmilzt und von unserem verschieden ist, so muß ihm die para-Konstitution zukommen.

Digitized by Google

Das *Chlorhydrat* schmilzt bei 181°, das *Pikrat* bei 165°; die feste *Acetylverbindung* stellt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 166° dar, die prachtvoll gelb gefärbte, in langen Nadeln krystallisierende *o-Oxybenzal*verbindung schmilzt bei 139°.

$C_{17}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,09 Gef. N 5,14.

Reduziert man die Base in absolutem Alkohol mit überschüssigem Natrium (10 Atome), macht sauer, treibt den Alkohol ab, macht wieder alkalisch und leitet wieder Wasserdampf durch, so verflüchtigt sich reines, in der Kälte schnell erstarrendes *ar-Tetrahydro-β-naphtylamin* (Schmelzpunkt 38°), das durch seine bei 106° schmelzende Acetylverbindung identifiziert wurde.

Bei der Behandlung mit 2 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. NaOH in wäßrig-alkoholischer Lösung, wobei man am besten bei Zimmertemperatur schüttelt und eine Erwärmung vermeidet, ist nach mehreren Stunden die Umsetzung, die sowohl die *Dimethylbase* als auch das *quartäre Jodid* entstehen läßt, beendet. Das letztere scheidet sich in nicht ganz 30-proc. Ausbeute als farbloser krystalliner Niederschlag ab, wird durch Waschen mit Alkohol–Äther von beigemengtem unveränderten Aminotetralon befreit und schmilzt dann bei 202—203°.

0,1132 g Subst.: 0,0810 g AgJ.

$C_{13}H_{18}ONO$ Ber. J 38,34 Gef. J 38,64.

Das Filtrat vom quartären Jodid, welches erst grün gefärbt ist und sich allmählich rot färbt, wird mit Alkali übersättigt, das abgeschiedene rote Öl in Äther aufgenommen, der Äther verjagt und der Rückstand einige Zeit sich selber überlassen. Man entfernt durch Zerreiben mit Äther kleine Mengen quartären Jodids und erhält die *Dimethylbase* in fast reiner, jedoch nicht destillierbarer Form. Sie läßt sich gut durch das *Pikrat* charakterisieren, welches gelbe Krystallnadeln vom Schmelzp. 153° darstellt.

0,1780 g Subst.: 21,10 ccm N (28°, 764 mm).

$C_{18}H_8O_8N_4$ Ber. N 13,40 Gef. N 13,63.

Ebensowenig destillierbar wie das N-Dimethylamidotetralon ist die N-Oxyäthylverbindung, die man aus dem Aminoketon durch Erwärmen mit der äquivalenten Menge Äthylenchlorhydrin auf dem

Digitized by Google

Wasserbade erhalten kann. Sie ist ziemlich dickölig, krystallisiert auch nach langem Abkühlen nicht und liefert ein *Pikrat*, das bei 126° schmilzt.

0,1199 mg Subst.: 13,0 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{18}H_{18}O_9N_4$ Ber. N 12,9 Gef. N 12,6.

Die Diazotierung des Amidotetralons in schwefelsaurer Lösung und Verkochung führt zu einer von etwas harzigen Flocken durchsetzten braunroten Flüssigkeit von phenolischem Geruch, aus der sich beim Erkalten ein braun gefärbter Krystallbrei absetzt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man das *m-Oxytetralon* in Form von derben Krystallen, die bei 159° schmelzen, sich in Wasser, Alkohol und Aceton, dagegen kaum in Äther und Benzol lösen. (Ausbeute 60 Proc.)

0,1000 g Subst.: 0,2722 g CO_2, 0,0513 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_2$ Ber. C 74,07 H 6,17
Gef. „ 74,26 „ 5,82.

Die *Acetylverbindung* bildet sich sehr leicht und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Sprit bei 82°.

0,0926 g Subst.: 0,2400 g CO_2, 0,0506 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_3$ Ber. C 70,59 H 5,88
Gef. „ 70,71 „ 6,12.

Mit Alkali und Dimethylsulfat geht das Oxyketon in die zugehörige *Methoxyverbindung* über, die sich in Wasser kaum löst, bei 60° schmilzt, und die wir vermutlich infolge einer kleinen farbigen Beimengung immer tief rot gefärbt erhalten haben.

0,0782 g Subst.: 0,2155 g CO_2, 0,0500 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$ Ber. C 75,00 H 6,82
Gef. „ 75,18 „ 7,16.

Die Verbindung ist trotz geringer Differenz im Schmelzpunkt zweifellos identisch mit dem kürzlich[1]) aus p-Anisylbuttersäure $CH_3O.C_6H_4(CH)_3CO_2H$ durch Ringschluß erhaltenen *Methoxytetralon* (Schmelzp. 63°).

Die *Diazotierung* des Amidotetralons und Behandlung mit Kupferchlorür führt zur Bildung eines tiefdunkelroten

[1]) D. R. P. 397150 (Friedländer, 14, 460).

Digitized by Google

Öls, das bei der Behandlung mit Wasserdampf ziemlich leicht übergeht und im Destillat leicht zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrt. Das auf Ton abgepreßte *m-Chlortetralon* schmilzt bei 94° und ist analysenrein (Ausbeute 70 Proc.).[1])

0,1405 g Subst.: 0,3412 g CO_2, 0,0610 g H_2O. — 0,1463 g Subst.: 0,1151 g AgCl.

$C_{10}H_9OCl$	Ber. C 66,50	H 4,99	Cl 19,65
	Gef. „ 66,25	„ 4,87	„ 19,46.

In wäßrig-alkoholischer Lösung liefert es mit Semicarbazid ein *Semicarbazon*, das aus Holzgeist in schönen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 226° krystallisiert.

0,0978 g Subst.: 14,6 ccm N (16°, 759 mm).

$C_{11}H_{12}ON_3Cl$ Ber. N 17,69 Gef. N 17,40.

Die von den vorstehend beschriebenen Tetralonderivaten sich ableitenden Tetrophane (XV) bilden sich mit Isatin und Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung, wobei man das Erwärmen bis zu 24 Stunden fortsetzen muß, in im ganzen sehr glatter Weise und werden zunächst genau wie das Tetrophan selber durch Ausfällen mit verdünnter Essigsäure isoliert.

7-Chlortetrophan ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich und wird durch mehrmaliges Lösen in Soda und Ausfällen mit Säure als feines elfenbeinfarbiges Pulver erhalten.

0,1522 g Subst.: 0,3866 g CO_2, 0,0525 g H_2O. — 0,1059 g Subst.: 0,0494 g AgCl.

$C_{18}H_{16}O_2NCl$	Ber. C 69,80	H 3,88	Cl 11,46
	Gef. „ 69,30	„ 3,86	„ 11,54.

Es schmilzt bei 207—208° unter CO_2-Abspaltung und geht dabei über in das *7-Chlordihydronaphtacridin*, das aus

[1]) Die Chlorierung des Tetralons führt zu einer niedrig schmelzenden, im D. R. P. 377587 (Friedländer, **14**, 464) kürzlich beschriebenen Chlorverbindung, die wir auch in den Händen hatten und deren Eigenschaften, insbesondere die Reizwirkungen auf die Haut keinen Zweifel darüber lassen, daß das Chlor in die zu CO benachbarte CH_2-Gruppe eingetreten ist. Den Siedepunkt bestimmten wir unter 14 mm zu 157—160°.

Digitized by Google

der Säure durch Überdestillieren im Vakuum auch in größerer Menge bequem erhalten werden kann. Es ist farblos und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124°.

0,1072 g Subst.: 0,3016 g CO_2, 0,0404 g H_2O. — 0,1050 g Subst.: 0,0558 g AgCl.

$C_{17}H_{12}NCl$	Ber. C 76,85	H 4,52	Cl 13,36
	Gef. „ 76,75	„ 4,22	„ 13,15.

7-Amidotetrophan kann bequem durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser gereinigt werden. Es schmilzt bei 297° und löst sich kaum in organischen Lösungsmitteln.

0,1360 g Subst.: 0,3689 g CO_2, 0,0586 g H_2O. — 0,1147 g Subst.: 9,95 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 74,48	H 4,83	N 9,66
	Gef. „ 73,98	„ 4,83	„ 10,05.

Sein *Dichlorhydrat* stellt gelbstichige Nadeln dar und ist in konz. Salzsäure schwer löslich.

Ber. Cl 19,54 Gef. Cl 19,94.

7-Acetamidotetrophan wird aus der vorhergehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid als im Gegensatz zu ihr gelb gefärbtes feines Pulver gewonnen, das im Gegensatz zur Amidoverbindung in Alkali löslich ist. Es schmilzt bei 315°.

0,0959 g Subst.: 0,2530 g CO_2, 0,0428 g H_2O. — 0,1448 g Subst.: 9,75 ccm N (22°, 769 mm).

$C_{20}H_{16}O_3N_2$	Ber. C 72,23	H 4,82	N 8,43
	Gef. „ 71,96	„ 4,99	„ 8,73.

7-Dimethylamidotetrophan ist wie die Amidoverbindung fast farblos, in Wasser kaum, dagegen etwas in heißem Alkohol löslich. Schmelzp. 278°.

0,0859 g Subst.: 0,2362 g CO_2, 0,0477 g H_2O. — 0,0950 g Subst.: 7,6 ccm N (29°, 758 mm).

$C_{20}H_{18}O_2N_2$	Ber. C 75,47	H 5,66	N 8,81
	Gef. „ 74,99	„ 5,82	„ 9,12.

7-Oxyäthylamidotetrophan ist auch kaum gefärbt und schmilzt bei 295°.

0,1286 g Subst.: 9,8 ccm N (25°, 759 mm).

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 8,40 Gef. N 8,74.

7-Oxytetrophan schmilzt erst oberhalb 300°, ist in Wasser fast unlöslich, ziemlich löslich in heißem Alkohol.

0,0810 g Subst.: 3,3 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{18}H_{13}O_3N$ Ber. N 4,81 Gef. N 4,72.

Mit Essigsäureanhydrid geht es über in die sehr niedrig (102°) schmelzende, farblose *Acetylverbindung*.

Ber. N 4,20 Gef. N 4,05.

Digitized by Google

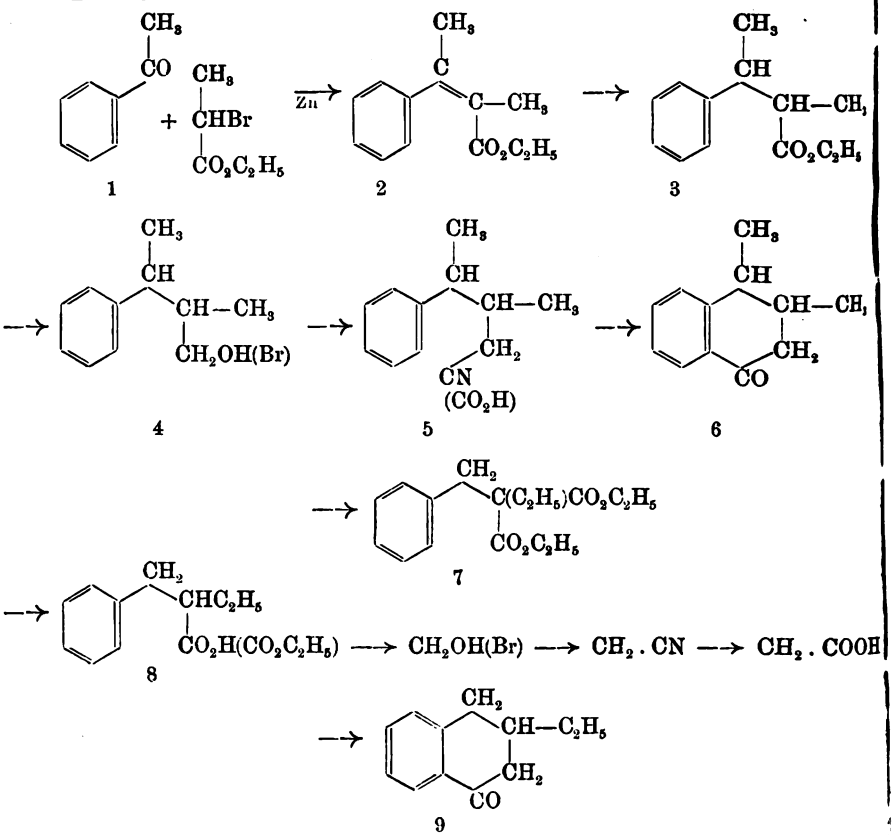
7-Methoxytetrophan zeichnet sich gleichfalls durch niedrigen Schmelzp. (123°) und gegenüber der fast farblosen Oxyverbindung durch hellgelbe Farbe aus. Es wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

0,1008 g Subst.: 0,2763 g CO_2, 0,0432 g H_2O. — 0,0934 g Subst.: 3,8 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{19}H_{15}O_2N$	Ber. C 74,75	H 4,92	N 4,59
	Gef. „ 74,78	„ 4,77	„ 4,69.

3,4-Dimethyl- und 3-Äthyltetrophan (XXV u. XXVI) (A. Stuckenschmidt).

Die Darstellung der für die Synthese der beiden Tetrophanverbindungen nötigen Ketone, des Dimethyl- und des Äthyltetralons (6 und 9) konnte im Sinne der nachfolgenden Formeln



1 2 3 4 5 6 7 8 9

Digitized by Google

ohne besondere Schwierigkeiten bewerkstelligt werden. Ihre Kondensation mit Isatin verlief jedoch mit einer noch schlechteren Ausbeute als beim 3-Methyltetrophan (XXIII). Die bei der letzteren Umsetzung erzielbare Ausbeute, die in der kurzen Veröffentlichung in den Ber. d. chem. Ges.[1]) nicht angegeben worden ist, beträgt nämlich nur 18 Proc. gegenüber 65 Proc. bei der Verbindung XXIV. Verbindung XXV ließ sich nur mit 6,5 Proc. und XXVI mit knapp 3 Proc. Ausbeute fassen, so daß die Synthese der beiden Stoffe in einer zur pharmakologischen Untersuchung ausreichenden Menge uns leider genötigt hat, sehr erhebliche Mengen Ausgangsmaterial zu verwenden. Es ist sehr bemerkenswert, wie nicht nur die zum Carbonylkomplex ständige Methyl- und noch mehr die Äthylgruppe in den alkylierten Tetralonen auf den Kondensationsprozeß hemmend wirkt, sondern wie das Hinzutreten einer weiteren p-ständigen Methylgruppe zur bereits vorhandenen meta-ständigen im gleichen Sinne wirkt.

Acetophenon, α-Brompropionsäureester und Zink setzen sich in Benzollösung, nachdem die Reaktion durch etwas Jod eingeleitet worden ist, sehr lebhaft um. Nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure und Abdestillieren des Benzols erhält man ein Öl, das nach einem kleinen Vorlauf von Brompropionsäureester im Vakuum unter deutlicher Wasserabspaltung zwischen 130 und 145° übergeht und sich als Gemisch des zunächst entstehenden Oxyesters und des *Dimethylzimtsäureesters* (2) erweist. Zur Vervollständigung der Wasserabspaltung erwärmt man mit 2 Teilen Kaliumbisulfat auf 150° und erhält so den einheitlichen unter 13 mm bei 133° siedenden ungesättigten Ester. Die Ausbeute beträgt 75 Proc.

0,1169 g Subst.: 0,3273 g CO_2, 0,0846 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_2$	Ber. C 76,42	H 7,90
	Gef. „ 76,36	„ 8,10.

Beim Verseifen mit Alkali wird der allergrößte Teil des Esters in Acetophenon und Propionsäure gespalten. Nur ein kleiner Teil, 3—4 Proc., geht in die Dimethyl-

[1]) B. **56**, 1724 (1923).

Digitized by Google

zimtsäure über, welche unter 13 mm bei 165° als farbloses dickes Öl destilliert, schnell in der Vorlage erstarrt und dann bei 101° schmilzt.

0,1117 g Subst.: 0,3064 g CO_2, 0,0695 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$	Ber. C 74,96	H 6,87
	Gef. „ 74,81	„ 6,96.

Der *α, β-Dimethylhydrozimtsäureester* (3), der durch Reduktion mit Pt + H_2 fast quantitativ gewonnen wurde, siedet unter 13 mm bei 133°

(0,1329 g Subst.: 0,3675 g CO_2, 0,1053 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$	Ber. C 75,68	H 8,79
	Gef. „ 75,42	„ 8,87).

und geht bei der Reduktion mit Alkohol und Natrium ($2^1/_2$ fache berechnete Menge) mit 60 Proc. Ausbeute in den *β-Methyl-γ-phenyl-n-butylalkohol* (4), ein farbloses, unter 13 mm auch bei 132—133° siedendes, angenehm nach Rosen riechendes Öl über.

0,1215 g Subst.: 0,3578 g CO_2, 0,1083 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O$	Ber. C 80,43	H 9,82
	Gef. „ 80,31	„ 9,97.

7 stündiges Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (3 Gewichtsteile) in der Wasserbadkanone führt quantitativ zum *β-Methyl-γ-phenyl-n-butylbromid* (4), das denselben Siedepunkt wie der Alkohol besitzt.

0,1296 g Subst.: 0,2754 g CO_2, 0,0788 g H_2O.

$C_{11}H_{15}Br$	Ber. C 58,14	H 6,66
	Gef. „ 57,95	„ 6,80.

Das *Nitril der β-Methyl-γ-phenyl-n-valeriansäure* (5) entsteht ziemlich schwer bei der Umsetzung des Bromids mit Cyankalium. Selbst nach zweimaligem je 5 stündigem Kochen ist das Produkt, welches im wesentlichen unter 15 mm bei 148—149° siedet, noch ganz schwach bromhaltig

($C_{12}H_{15}N$ Ber. N 8,09 Gef. N 7,47),

liefert aber bei der Verseifung mit konz. Salzsäure im Rohr bei 120° die Säure selber in reiner Form. Sie destilliert als farblos dickes Öl unter 13 mm bei 175° und wurde trotz Abkühlung nicht in krystallisierter Form erhalten.

Digitized by Google

0,1256 g Subst.: 0,3445 g CO_2, 0,0955 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber. C 74,95	H 8,39
	Gef. „ 74,83	„ 8,51.

Das mit PCl_5 leicht entstehende *Chlorid* der Säure — eine farblose, unter 13 mm bei 134° siedende Flüssigkeit — geht mit überraschend guter, fast quantitativer Ausbeute in das *Dimethyltetralon* (6) über, wenn man es in der 10fachen Menge trocknen Schwefelkohlenstoffs unter Eiskühlung mit 1,1 Mol $AlCl_3$ versetzt, 1 Tag in Eis und 1 Tag bei Raumtemperatur stehen läßt. Bei der üblichen Verarbeitung erhält man das mit Wasserdampf flüchtige Keton als ein farbloses Öl vom Siedep. 142—143° unter 13 mm.

0,1304 g Subst.: 0,3947 g CO_2, 0,0954 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O$	Ber. C 82,71	H 8,10
	Gef. „ 82,55	„ 8,19.

$n_\alpha^{15} = 1{,}5524$, $d_H^{15} = 1{,}0513$. Mol.-Ref.: Ber. f. $C_{12}H_{14}O$: $\lceil^3$ 52,14, Gef. 52,95.

Das *Semicarbazon* bildet sich sehr leicht in alkoholisch-wäßriger Lösung und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist den Schmelzp. 177°.

0,1151 g Subst.: 0,2839 g CO_2, 0,0781 g H_2O.

$C_{13}H_{17}ON_3$	Ber. C 67,48	H 7,41
	Gef. „ 67,27	„ 7,59.

Die *Kondensation des Dimethyltetralons mit Isatin* verläuft so langsam, daß beispielsweise bei Anwendung von 4 g Keton und 10stündiger Einwirkung eine nennenswerte Menge an Kondensationsprodukt überhaupt nicht erhalten werden konnte. Erst bei 6tägiger Einwirkung konnten aus 20 g Keton nicht ganz 2 g 3,4-Dimethyltetrophan (XXV) gefaßt werden. Die Verbindung scheidet sich beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure als feinkörniges, schwach rötlich gefärbtes Pulver ab und unterscheidet sich vom 3-Methyltetrophan (XXIII), das bereits leichter als die 4-Methylverbindung (XXIV) und als das Tetrophan selber in Alkohol löslich ist, durch eine noch so außerordentlich gesteigerte Löslichkeit in Alkohol, da es sich daraus gar nicht umkrystallisieren läßt. Auch der Schmelzpunkt der Verbindung, welche durch mehrmaliges Lösen

Digitized by Google

in Soda und vorsichtiges Ausfällen mit Säure gereinigt wurde, liegt außerordentlich tief (bei 175—177°).

0,4869 mg Subst.: 13,63 mg CO_2, 2,45 mg H_2O. — 0,0438 g Subst.: 1,85 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N$	Ber. C 79,18	H 5,65	N 4,62
	Gef. „ 78,98	„ 5,82	„ 4,77.

Die für die *Synthese des m-Äthyltetralons* (9) benötigte *α-Äthyl-β-phenyl-propionsäure* (8) wurde aus *Benzylmalonsäureester* und dem bereits bekannten *Benzyläthylmalonsäureester* (7) durch Verseifen mit Alkali, Ausfällen der Benzyläthylmalonsäure mit HCl, Aufnehmen in Äther und Destillation im Vakuum gewonnen, wobei unter anfänglicher Kohlensäureabspaltung die einbasische Säure unter 14 mm bei 168° als dickes Öl überging. Die Ausbeute aus dem Benzyläthylmalonester beträgt 93 Proc. der Theorie.

0,1321 g Subst.: 0,3585 g CO_2, 0,0957 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber. C 74,11	H 7,92
	Gef. „ 74,01	„ 8,11.

Der *Äthylester der Äthylphenylpropionsäure* siedet unter 13 mm bei 131—132°

(0,1294 g Subst.: 0,3587 g CO_2, 0,1034 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$	Ber. C 75,68	H 8,79
	Gef. „ 75,60	„ 8,94)

und geht bei der Natrium-Alkoholreduktion mit 65 Proc. Ausbeute in den nur wenig höher (134—135°) siedenden *β-Äthyl-phenyl-n-propylalkohol* über, der genau so wie die isomere Verbindung 4 einen rosenähnlichen Geruch besitzt.

0,1167 g Subst.: 0,3434 g CO_2, 0,1041 H_2O.

$C_{11}H_{16}O$	Ber. C 80,43	H 9,82
	Gef. „ 80,25	„ 9,98.

Das zugehörige *Bromid* — Siedep. 125—126° unter 13 mm — wurde wie das isomere Bromid 4 erhalten

(0,1311 g Subst.: 0,2786 g CO_2, 0,0799 g H_2O.

$C_{11}H_{15}Br$	Ber. C 58,14	H 6,66
	Gef. „ 57,96	„ 6,82)

und ließ auch nur schwer den restlosen Austausch des Halogens gegen die Cyangruppe zu. Das durch mehrmaliges

Digitized by Google

Behandeln mit Cyankalium erhaltene *Nitril der β-Äthyl-γ-phenyl-n-buttersäure* siedet unter 13 mm bei 142—143°.

0,1064 g Subst.: 7,7 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{13}H_{15}N$ Ber. N 8,09 Gef. N 8,21.

Die Verseifung mit Salzsäure im Rohr führt zur *Äthylphenylbuttersäure* selber, die, wie die isomere Methylphenylvaleriansäure (5), dickölig ist und nicht in krystallisierter Form erhalten wurde. Sie siedet unter 13 mm bei 174° bis 175°.

0,1358 g Subst.: 0,3726 g CO_2, 0,1032 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$ Ber. C 74,95 H 8,39
Gef. „ 74,85 „ 8,50.

Die Behandlung des *Äthylphenylbuttersäurechlorids* — eines farblosen, unter 13 mm bei 146° siedenden Öls — in Schwefelkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid führt, wenn man unter den für die Dimethylverbindung beschriebenen Bedingungen arbeitet, mit derselben, fast theoretischen Ausbeute zum Äthyltetralon (9), das ein klein wenig höher (145° unter 13 mm) als die isomere Dimethylverbindung siedet.

6,1736 g Subst.: 0,5251 g CO_2, 0,1736 g H_2O.

$C_{13}H_{14}O$ Ber. C 82,71 H 8,10
Gef. „ 82,51 „ 8,21.

$n_D^{17,5}$, $d_H^{17,5} = 1,0588$, $n_D^{17,5} = 1,5529$.

Mol.-Ref.: Ber. f. $C_{12}H_{14}O$: $\overline{|}^3$ 52,14 Gef. 52,60.

Das *Semicarbazon* bildet sich sehr leicht und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 165°.

0,1211 g Subst.: 0,2990 g CO_2, 0,0819 g H_2O.

$C_{13}H_{17}ON_3$ Ber. C 67,48 H 7,41
Gef. „ 67,34 „ 7,57.

Das mit freiem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung dargestellte *Oxim* ist in Alkohol leicht löslich und zeigt den Schmelzpunkt 188°.

0,1273 g Subst.: 0,3550 g CO_2, 0,0921 g H_2O.

$C_{12}H_{15}ON$ Ber. C 76,13 H 7,99
Gef. „ 76,05 „ 8,10.

Die *Umsetzung* des *Äthyltetralons* mit *Isatin* ist eine derartig langsam verlaufende, daß z. B. aus 14 g Keton bei 6tägiger Reaktionsdauer nur 0,8 g 3-Äthyltetrophan (XXVI)

Digitized by Google

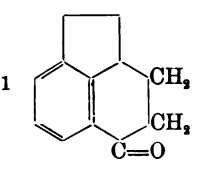
gewonnen werden konnten. Auch dieses Tetrophanderivat scheidet sich beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure in fein krystallinischer, nur wenig gefärbter Form ab, ist aber wie die isomere Dimethylverbindung XXV in Alkohol zu leicht löslich, um daraus umkrystallisiert zu werden. Zu seiner Reinigung wurde daher auch mehrmaliges Lösen in Alkali und vorsichtiges Fällen mit Essigsäure benützt. Der Schmelzp. liegt etwas höher als bei der Dimethylverbindung (204—205°).

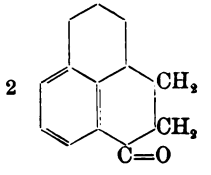
5,126 mg Subst.: 14,82 mg CO_2, 2,69 mg H_2O.

$C_{20}H_{17}O_2N$	Ber. C 79,18	H 5,65
	Gef. „ 78,85	„ 5,87.

4,5-Äthylen und 4,5-Trimethylentetrophan (XXVII und XXVIII) (J. Reutter).

Die für die Synthese der beiden Tetrophanverbindungen nötigen tricyclischen Ketone, das *6-Ketotetrahydroacenaphten* (1) und das *Hexahydrobenznaphtenketon* (2),





die von uns kürzlich[1]) beschrieben sind, haben wir sowohl aus theoretischen Erwägungen heraus als auch zum Teil mit Rücksicht auf ihre Verwertung für die Kondensation mit Isatin dargestellt. Bei beiden verläuft die Umsetzung mit Isatin, weil das zum Carbonyl meta-ständige Kohlenstoffatom des hydrierten Ringes keine Alkylgruppe trägt, recht glatt.

Die Verbindung XXVII, in rohem Zustande ein gelblich grünes, sandiges Pulver, ist in organischen Lösungsmitteln so schwer löslich, daß zur Reinigung der Weg über das in überschüssiger Natronlauge recht schwer lösliche Natriumsalz beschritten werden mußte. Die daraus frei gemachte Carbonsäure ist nur noch schwach gelb gefärbt und zersetzt sich unter Kohlensäureabspaltung bei 300°.

[1]) B. 59, 1922 (1926).

Digitized by Google

0,1310 g Subst.: 0,3812 g CO_2, 0,0624 g H_2O.

$C_{20}H_{15}O_2N$	Ber. C 79,70	H 4,98
	Gef. „ 79,38	„ 5,30.

Ganz ähnliche Eigenschaften besitzt die Verbindung XXVIII mit cyclisch gebundener Trimethylenkette, welche entsprechend gereinigt wurde. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei 262—264°.

0,1419 g Subst.: 5,2 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$	Ber. N 4,40	Gef. N 4,23.

Iso-tetrophan (XXIX) *und sein Chlorderivat* (XXX) (H. Jungmann).

α-Methylhydrindon geht mit Isatin bei 10stündigem Erwärmen in fast quantitativer Ausbeute in die mit Tetrophan und dem Körper IV isomere Verbindung XXIX über. Es fällt roh etwas hellbraun gefärbt aus, ist, wie das Tetrophan, in Alkohol, Äther und andern organischen Lösungsmitteln fast unlöslich und wurde daher durch mehrmaliges Lösen in Soda, Behandlung mit Tierkohle, fraktioniertes Ausfällen mit Essigsäure und Auswaschen mit warmem Alkohol gereinigt. Die Verbindung wird so rein weiß und zeigt den scharfen Zersetzungsp. 310°.

0,1437 g Subst.: 0,4140 g CO_2, 0,0640 g H_2O.

$C_{15}H_{13}O_2N$	Ber. C 78,55	H 4,73
	Gef. „ 78,60	„ 4,98.

Ebenso glatt verläuft die Umsetzung von p-Chlorisatin mit α-Methylhydrindon. Die ähnliche Verhältnisse wie Verbindung XXIX aufweisende Verbindung wurde in analoger Weise gereinigt und als feines, hellgelb gefärbtes Pulver vom Zersetzungsp. 292° erhalten.

0,0898 g Subst.: 0,2299 g CO_2, 0,0308 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_2NCl$	Ber. C 69,80	H 3,88.
	Gef. „ 69,84	„ 3,84.

α-Phenyl-β-phenylpropylcinchoninsäure (XVI) (O. Bayer).

Phenylbutylphenylketon $C_6H_5CO(CH_2)_4C_6H_5$[1]) und Isatin ergeben nach 18stündigem Erwärmen in alkoholisch-wäßrig-

[1]) Vgl. Darstellung bei Borsche, B. 45, 46 (1912).

Digitized by Google

alkalischer Lösung eine dunkle Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser einen voluminösen, halb öligen Niederschlag absondert. Das Filtrat läßt mit Essigsäure die in der Überschrift genannte Verbindung in 55proc. Ausbeute als schwer filtrierbaren Niederschlag ausfallen, der erst durch Lösen in Soda und vorsichtiges Ausfällen mit Säure, dann durch Lösen in heißem Alkohol, Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung und langsames Erkalten in Form eines farblosen feinen Pulvers vom Zersetzungspunkt 244—246° erhalten wurde.

0,0937 g Subst.: 0,2720 g CO_2, 0,0508 g H_2O.

$C_{25}H_{21}O_2N$	Ber. C 78,81	H 5,81
	Gef. „ 79,09	„ 6,06.

γ-Chromanon und Isatin (O. Bayer)

konnten miteinander auch nicht spurenweise zu dem sauerstoffhaltigen Analogon des Tetrophans XXXIII umgesetzt werden. Selbst wenn man nur 1 Mol. Alkali auf 1 Mol. Isatin und 1 Mol. Keton verwendet, erhält man beim Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit einen vollkommen N-freien Niederschlag, während das gesamte Isatin unverändert bleibt. Dieser Niederschlag, der auch entsteht, wenn man das Chromanon auch nur kurze Zeit mit wäßrig-alkoholischem Alkali erwärmt und die gelbbraune Lösung ansäuert, stellt kaum gefärbte amorphe Flocken dar, besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 50° zu einer klebrigen Masse zusammenzusintern, löst sich spielend leicht in Alkali und wird daraus schon mit Kohlensäure ausgefällt, löst sich nicht in kaltem, wohl aber in kochendem Alkohol und Benzol, kommt aber beim Erkalten nicht heraus, kurz, er zeigt das Verhalten eines hochmolekularen, sich beim Erhitzen depolymerisierenden Stoffes. Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Benzol ergaben etwa um 500—600 liegende Werte, die Analysenzahlen weisen unscharf auf einen Wasseraustritt aus mehreren Chromanonmolekülen hin. Wenn man bedenkt, daß das 2-Cumaranon mit Alkali eine Selbstkondensation zwischen 2 Molekülen erleidet[1]), so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß beim Chromanon etwas ganz Ähnliches eintritt, nur daß die Zahl der an der Kondensation teilnehmenden Moleküle eine größere und vielleicht wechselnde ist.

[1]) Fries und Pfaffendorf, B. **43**, 212 (1910); **44**, 114 (1911).

Digitized by Google

Untersuchungen über Morphiumalkaloide VII;

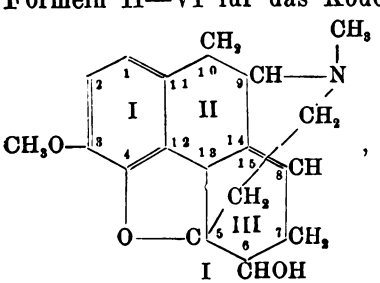
von *Julius v. Braun* und *Robert Sidney Cahn.*

[Aus dem chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

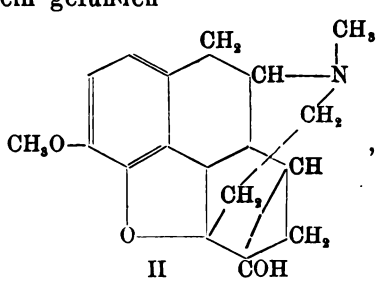
(Eingelaufen am 13. September 1926.)

Die Knorr-Hörleinschen Formeln für das Morphin und seine nahen Verwandten, das Kodein und Thebain aus dem Jahre 1907, die den Abschluß jahrzehntelanger Untersuchungen von Knorr und Hörlein selber und andern Forschern, insbesondere Vongerichten, Pschorr und Freund bedeuten, werden dem Verhalten der drei Alkaloide in den meisten Punkten gerecht und weisen für das Morphin und Kodein nur zwei schwache Seiten auf: die Stelle der Verknüpfung von C_{15} im stickstoffhaltigen Ring mit dem Phenanthrenskelett und die Art und Stellung der Lückenbindung im Ring III. Ob das Kohlenstoffatom 15 tatsächlich mit C_5 verknüpft ist und ob der Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen im Ring III gegenüber einem gesättigten Ring tatsächlich durch eine Doppelbindung und nicht vielleicht durch eine brückenartige oder polycyclische Struktur bedingt ist und wenn eine doppelte Bindung vorliegt, ob sie sich tatsächlich zwischen den Kohlenstoffatomen 7 und 8 befindet, ist in der seither verflossenen Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, an denen sich insbesondere Freund, Wieland, Robinson und der eine von uns beteiligt haben.

Sie haben ihren Niederschlag in den nachfolgenden Formeln II—VI für das Kodein gefunden



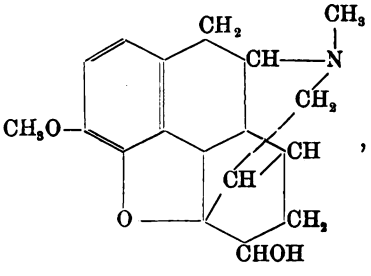
Knorr-Hörlein 1907



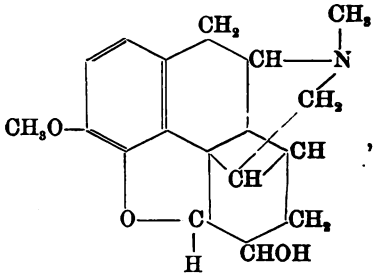
v. Braun 1914[1])

[1]) B. 47, 2312 (1914).

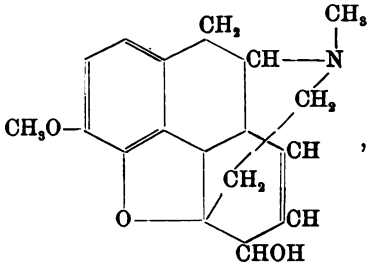
Digitized by Google



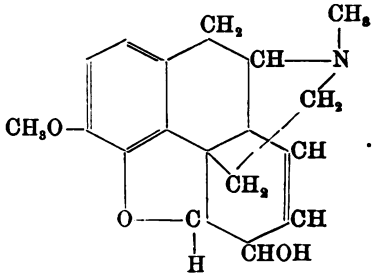
III
Freund 1916[1])



IV
Robinson 1923[2])



V
Wieland 1925[3])



VI
Robinson 1925[4])

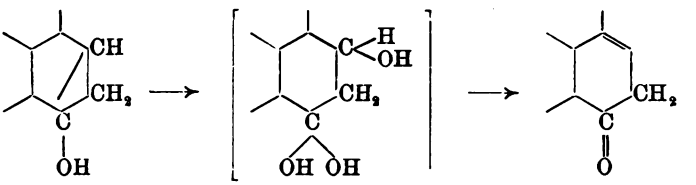
von denen die neuesten die Formel V von Wieland und die Formel VI von Robinson sind. Die nachfolgend beschriebenen Versuche, die eine weitere Klärung der zwei eingangs erwähnten schwachen Punkte in der Knorr-Hörleinschen Kodeinformel bezweckten, sind bereits im Sommer 1923 begonnen und Anfang 1925 zu Ende geführt worden. Ein kurzer Auszug wurde auch vor kurzem an einer wenig zugänglichen Stelle[5]) veröffentlicht. Mit einer ausführlichen Publikation haben wir einige Zeit gewartet, weil ein Teil unserer Versuche — der auf die Haftstelle des stickstoffhaltigen Ringes bezügliche — noch eine kleine

[1]) Freund u. Speyer, B. **49**, 1287 (1916).
[2]) Gulland u. Robinson, Soc. **123**, 980 (1923).
[3]) Wieland u. Kotake, A. **444**, 69 (1925).
[4]) Gulland u. Robinson, Mem. and Proc. Manchester Soc. 1924/25, Nr. 10.
[5]) Festschrift des physikalischen Vereins Frankfurt a. M. 1924.

Digitized by Google

Unsicherheit aufwies, deren Beseitigung inzwischen noch einmal angestrebt wurde. Leider erwies sich dies als nicht möglich und da nicht zu hoffen ist, daß es gelingen wird, möchten wir ohne länger zu warten das bisher gesammelte Material veröffentlichen.

Aus dem Verhalten des Kodeins gegen Bromcyan, welches ausschließlich entmethylierend wirkt, hatte der eine von uns den Schluß gezogen, daß eine 8,14-Stellung der Doppelbindung im Ring III bestimmt nicht in Frage kommen kann und da die 7,8-Stellung wegen der Gegenwart des im Kodeinon, dem dem Kodein entsprechenden Keton, enthaltenen Komplexes — $CO.CH_2$ — auch nicht gut denkbar erschien, entschloß er sich, die Brückenbindung 6,8 in Vorschlag zu bringen. Wir möchten bemerken, daß die Oxydation des Kodeins zum Kodeinon, die Wieland[1]) ganz besonders dagegen ins Feld führt, unseres Erachtens kein besonders großes Hindernis für diese Annahme darstellt, denn eine Oxydation des Kodeins zum Kodeinon nach dem Schema



würde nichts außergewöhnliches darstellen. Auch die leichte Hydrierung des Kodeins zum Dihydrokodein würde bei der verhältnismäßig leichten Aufspaltbarkeit eines Kohlenstoffdreiringes damit wohl in Einklang zu bringen sein. Viel stärker sprach aber von vornherein die Tatsache, daß nach einer kurzen Bemerkung von Knorr und Ach[2]) das Kodeinon wieder rückwärts zum Kodein reduzierbar sein soll, eine Tatsache, die im hiesigen Institut in letzter Zeit von E. Speyer und A. Hill in exakter und sorgfältiger Weise festgestellt worden ist.[3]) Und ebenso ergab sich die Unhaltbarkeit der Brückenformel aus im folgenden beschriebenen

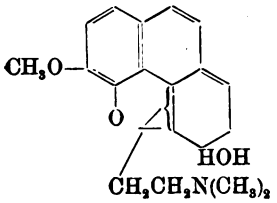
---

[1]) A. **444**, 82 (1925). [2]) B. **36**, 3068 (1903).
[3]) Vgl. A. Hill, Dissertation, Frankfurt a. M. 1925.

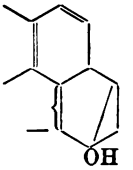
Digitized by Google

Versuchen, die wir in der Hoffnung in Angriff genommen hatten, sie mit ihrer Hilfe vielleicht gerade stützen zu können.

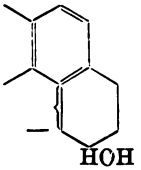
Wir folgten dabei folgendem Gedankengang. Das Kodeinjodmethylat gibt beim Hofmannschen Abbau das α-Methylmorphimethin mit zwei ungesättigten Stellen im Molekül: der zwischen 9 und 10 neu erzeugten Doppelbindung und der im Ring III im Kodein schon enthaltenen Lückenbindung. Durch Behandlung mit Alkali lagert sich das α-Methylmorphimethin, für das sich nach Knorr-Hörlein Formel VII, nach v. Braun Formel VIII ergibt, in das β-Methylmorphimethin um, welchem nach Knorr-Hörlein Formel IX, nach v. Braun eine der Formeln VII, IX oder X, von denen IX auch die größte Wahrscheinlichkeit besitzt, zukommen muß.



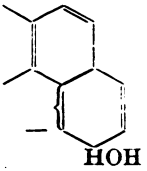
VII



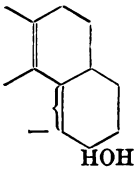
VIII



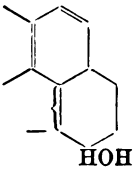
IX



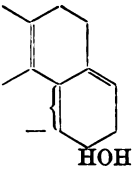
X



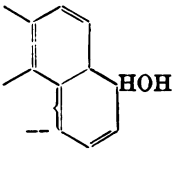
XI



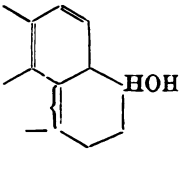
XII



XIII



XIV



XV

Beide Methylmorphimethine lassen sich zur selben Tetrahydroverbindung XI mit gesättigten Ringen II und III hydrieren. Die Frage, die wir experimentell zu entscheiden in Angriff nahmen, lautete: wie werden sich die beiden Stoffe bei der Zufuhr von nur zwei Atomen Wasserstoff verhalten? Handelt es sich im α-Methylmorphimethin um die Gegenwart eines Dreiringes, dann mußte mit großer Wahrscheinlichkeit damit gerechnet werden, daß die Doppelbindung 9,10 zuerst eine Absättigung erfahren würde. Bei der β-Verbindung, die ja vermutlich ein Naphtalinderivat (IX)

Digitized by Google

darstellt, war dagegen vorauszusehen, daß ein einheitliches Dihydroprodukt überhaupt nicht entstehen, sondern mit 2 H ein Gemisch von Ausgangsmaterial und Tetrahydroverbindung entstehen würde. Unsere Versuche ergaben aber ein ganz anderes Resultat: die Zufuhr von 2 H zum α-Methylmorphimethin erzeugt dieselbe Verbindung, die auch durch die Morphimethinspaltung des Dihydrokodeins entsteht, die Formel XII besitzen muß und als III-Dihydro-α-methylmorphimethin bezeichnet werden möge; die Zufuhr von 2 H zum β-Methylmorphimethin, ergibt auch eine einheitliche, aber isomere Base, in der folglich die doppelte Bindung an der Brücke 9, 10 verschwunden sein muß. Die Dreiringformel des einen von uns wird dadurch ganz unwahrscheinlich, nachdem namentlich nach ganz anderer Richtung liegende Versuche uns neuerdings[1]) klar gezeigt haben, wie sehr der Kohlenstoffdreiring der Doppelbindung in seinem ungesättigten Zustand unterlegen ist und, nebenbei bemerkt, geht aus diesen Beobachtungen auch die Unhaltbarkeit der Freundschen Formel, deren schwache Seiten ja schon von Wieland hervorgehoben worden sind, hervor. Da nun die 8, 14-Stellung der Doppelbindung im Kodein nach wie vor nicht in Frage kommen kann und ebenso die 14, 13-Stellung ausscheidet, kommen wir zu der Ansicht, daß die 7, 8-Stellung für die hier festgestellten Tatsachen ebenso die einzige Erklärung abgibt, wie für das von Robinson und Wieland gesammelte Material. Dann ergibt sich nämlich für das α-Methylmorphimethin die Formel X, für die β-Verbindung VII, und das Verhalten der 2 Stoffe gegen die Zufuhr von 2 H, wobei aus α das Dihydroprodukt XII und aus β die II-Dihydroverbindung XIII entsteht, ist leicht zu deuten: aus dem Verhalten des Geraniols

$$(CH_3)_2C{=}CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,C(CH_3){=}CH{-}CH_2OH$$

wissen wir, daß die zum Hydroxyl β,γ-ständige Doppelbindung leichter Wasserstoff als die entferntere aufnimmt.[2]) Wenn im β-Körper diese Aktivierung durch ein benach-

[1]) A. **445**, 201 (1925).
[2]) C. Paal, RRP. 298193 (C. 1917, II. 145).

Digitized by Google

bartes Hydroxyl fehlt, so ist verständlich, daß die Styroldoppelbindung 9,10 sich dem H gegenüber als die aufnahmefähigere erweisen wird.[1])

Wir schließen uns somit der Ansicht von Wieland und Robinson an, daß erstens im Ring III eine Doppelbindung enthalten ist[2]) und zweitens daß sie die Stellung 7, 8 einnimmt, sind uns aber auf der andern Seite voll bewußt, daß *ein* schweres Bedenken gegen diese Annahme vorliegt: die Tatsache, daß im Codeinon benachbart zum CO eine CH_2-Gruppe steht, ist durch die von Wieland herangezogene Hypothese einer Ringkettentautomerie nur sehr schwer zu deuten und es liegt hier eine Schwierigkeit vor, die tatsächlich noch zu überbrücken sein wird.

Ganz ähnlich liegt die Sache bezüglich der Haftstelle von C_{15}. Sehr gewichtige Momente, die für seine Bindung an C_{13} sprechen, hat Robinson in die Wagschale geworfen, aber auch die alten Knorrschen und neuen Wielandschen Versuche, die eine Bindung an C_5 verlangen, sind in hohem Maße stichhaltig. Wir gingen kurz nach dem Erscheinen der Robinsonschen Formel im Jahre 1923, um die Wahrscheinlichkeit der Bindung an C_{13} oder C_5 zu prüfen, von folgender Überlegung aus. Schon Pschorr hat vor 16 Jahren festgestellt[3]), daß, wenn man im α-Methylmorphimethin das OH in III durch Chlor ersetzt, man ein gechlortes tertiäres Amin bekommt, das sich scheinbar zu einem quartären Chlorid alkyliert. Ob aber der Vorgang, wie das bei einer 5-Stellung der stickstoffhaltigen Seitenkette zu erwarten war, intramolekular (zu einem Pyrrolidinderivat) oder aber extramolekular verläuft, ist bei dem scheinbar wenig glatten

[1]) Da sich für die aus Pseudo- und Allopseudokodein entstehenden zwei stereoisomeren Methine, das ε- und ξ-Methylmorphimethin, dann die Strukturformel XIV ergibt, so kann man erwarten, daß die Dihydrierung hier zu den zwei raumisomeren III-Dihydroverbindungen XV führen wird.

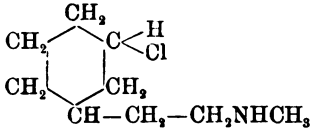
[2]) Inzwischen ist es dem einen von uns (R. S. Cahn) in Gemeinschaft mit Robinson, Soc. 127, 910 (1926) gelungen, zu zeigen, daß Kodein bei vorsichtiger Oxydation, so wie es die Gegenwart einer Doppelbindung verlangt, zwei Hydroxylgruppen aufnimmt.

[3]) A. 373, 80 (1910).

Digitized by Google

Digitized by Google

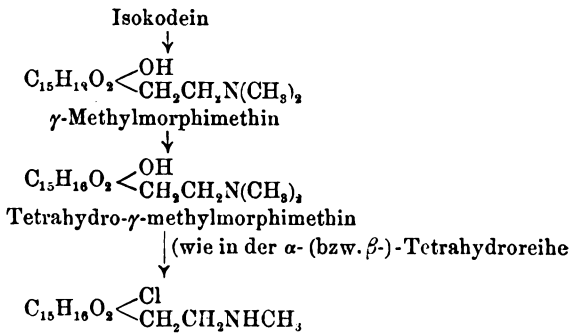
Verlauf der Reaktion nicht geprüft und die Umsetzung nicht weiter von Pschorr ausgewertet worden. Wir hielten es für sicher, daß man zu weit durchsichtigeren Verhältnissen gelangen würde, wenn man im Morphimethin vor dem Ersatz des Hydroxyls durch Chlor alle ungesättigten Stellen durch Hydrierung beseitigen und die $N(CH_3)_2$-Gruppe durch die $NHCH_3$-Gruppe ersetzen würde. Es war auf Grund von Versuchen, die inzwischen im hiesigen Institut über das Verhalten der gechlorten Base



gemacht worden sind[1]) unwahrscheinlich, daß eine glatte intramolekulare Alkylierung bei der Bindung an 13 stattfinden würde. Mit größter Wahrscheinlichkeit war aber mit einer solchen bei der Bindung an C_5 zu rechnen. Allerdings mußte dabei noch ein weiterer Umstand berücksichtigt werden: das Tetrahydromorphimethin existiert in zwei Formen, die sich nur durch die räumliche Stellung des Hydroxyls an C_6 voneinander unterscheiden. In einer muß das Hydroxyl, folglich auch das an seine Stelle eingeführte Chlor sich in cis-Stellung zur stickstoffhaltigen Seitenkette befinden, in der anderen die trans-Stellung einnehmen; bei der einen konnte die Reaktion auf räumliche Schwierigkeiten stoßen, sie mußten daher *beide* dargestellt und untersucht werden. In der vom Kodein abgeleiteten Reihe gelang dies gut. Im Sinne jedes der drei vorhergehenden Schemata wurde das gechlorte sekundäre Amin der Tetrahydromorphimethinreihe dargestellt und es wurde festgestellt, daß es eine intramolekulare Alkylierung auch nicht andeutungsweise erleidet. In der vom Isokodein sich ableitenden zweiten Reihe, konnte das nach dem Schema

[1]) Die Beschreibung dieser synthetischen Versuche wird an anderer Stelle erfolgen.

Digitized by Google



dargestellte gechlorte sekundäre Amin leider trotz wiederholter Bemühungen nicht einheitlich und rein erhalten werden[1]) und wir mußten uns mit der Untersuchung eines nur etwa 50 Proc. der Chlorbase enthaltenden Produktes begnügen. Es konnte jedoch auch hier gezeigt werden, daß eine nachweisbare intramolekulare Alkylierung nicht stattfindet. Wenn auch der letzte Teil der Versuche aus soeben erwähnten Gründen noch mit einer kleinen Unsicherheit behaftet ist, die sich auch bei der eingangs erwähnten Wiederholung nicht hat beheben lassen, so glauben wir doch, daß die Versuche bestimmt nicht für eine Stellung der stickstoffhaltigen Seitenkette in Stellung 5 sprechen, und daher nicht zugunsten einer Kodeinformel in die Wagschale zu werfen sind, wie sie neuerdings Wieland auf Grund zweifellos stichhaltiger Gründe gegenüber der Robinsonschen Formel verteidigt. Wie in der Frage der Doppelbindung sind also die Verhältnisse auch hier noch nicht restlos geklärt und die Resultate der verschiedenen Bearbeiter des Gebietes konvergieren noch immer nicht nach einem Punkt.

Beschreibung der Versuche.

III-Dihydro-α-methylmorphimethin (XII).

Zur Absättigung nur einer der zwei ungesättigten Stellen im α-Methylmorphimethin hat es sich besonders

[1]) Dieselben Erfahrungen haben Speyer und Koulen (l. c.) beim Versuch, im *tertiären* Tetrahydro-γ-methylmorphimethin das Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen, gemacht.

Digitized by Google

praktisch erwiesen, mit Hilfe von nach Rupe[1]) dargestelltem Nickel in 90-proc. alkoholischer Lösung zu arbeiten. Schüttelt man mit Wasserstoff so lange, bis genau 2 Atome aufgenommen sind, filtriert vom Nickel, verdampft die Hauptmenge des Alkohols, schüttelt mit Äther aus und verdampft den Äther, so erhält man in quantitativer Ausbeute ein Öl zurück, das sich mit dem Des-N-methyldihydrokodein[2]) durch das Perchlorat (Schmelzp. 201°) und durch das Jodmethylat identifizieren ließ.

In bezug auf das letztere sind die Literaturangaben zu ergänzen. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man es in Form von nicht bei 173—176° (Freund und Mitarbeiter) sondern bei 160° (Wieland und Koralek) schmelzenden Blättchen, die krystallwasserhaltig sind, aber nicht $^1/_3$ Mol H_2O (Freund und Mitarbeiter) sondern 1 Mol H_2O enthalten.

0,6627 g Subst. gaben bei 100° 0,0266 H_2O.
$C_{20}H_{25}O_3NJ + H_2O$ Ber. H_2O 3,79 Gef. 4,01.

Das bei 130° entwässerte Jodid schmilzt bei 223—225° und zieht an der Luft wieder 1 Mol Wasser an.

0,1656 g Subst. (entwässert): 0,0849 g AgJ.
$C_{20}H_{25}O_3NJ$ Ber. J 27,76 Gef. J 27,71.[3])

Sehr charakteristisch für das Des-N-methyldihydrokodein ist folgende Farbenreaktion: in konz. Schwefelsäure löst es sich mit kirschroter Farbe auf, die beim Erwärmen in blau umschlägt. Kühlt man ab und setzt vorsichtig Wasser zu, so schlägt die Farbe in braun um; die Lösung zeigt aber eine starke blaue Fluorescenz, die beim α-Methylmorphimethin fehlt.

II-Dihydro-β-methylmorphimethin (XIII).

Die ganz analoge Reduktion von β-Methylmorphimethin mit 2H lieferte die von Vongerichten[4]) aus α-Methylmorphimethin mit Na und Alkohol erhaltene mit dem Des-N-methyldihydrokodein isomere ölige Base, welche in das

[1]) Acta 2, 205 (1919).

[2]) Freund, Melber und Schlesinger, J. pr. (2) **101**, 14 (1921); Wieland und Koralek, A. **433**, 270 (1923).

[3]) Die Analysendaten für das aus α-Methylmorphimethin gewonnene Präparat sind

0,2545 g Subst.: 0,094 g H_2O. — 0,1276 g Subst. (trocken): 0,0656 g AgJ. Gef. H_2O 3,69, J 27,80.

[4]) B. **37**, 1047 (1899).

Digitized by Google

quartäre Jodid vom Schmelzp. 263° (ber. J 27,76, gef. J 27,52), ferner in die ölige Acetylverbindung und das ihr entsprechende quartäre Jodid vom Schmelzp. 265° verwandelt wurde.

Die Drehungsbestimmung dieses letzteren ergab

$$[\alpha]_D^{22} = (+ 0{,}65° \cdot 100) : (0{,}01704 \cdot 0{,}5) = + 76°.$$

Dasselbe II-Dihydro-β-methylmorphimethin konnten wir glatt fassen, als wir β-Methylmorphimethin mit Natrium und Alkohol in derselben Weise reduzierten wie dies Vongerichten (a. a. O.) für die α-Verbindung getan hat.

Die Polarisation des Jodmethylats der Acetylverbindung ergab

$$[\alpha]_D^{20} = + (0{,}68° \cdot 100) : (0{,}01818 \cdot 0{,}5) = + 75°.$$

Die Bildung der Base aus dem α-Methylmorphimethin mit Natrium und Alkohol beruht darauf, daß es unter dem Einfluß von Alkali primär eine Umlagerung zur β-Verbindung erleidet.

Tetrahydro-α- (bzw. β-) -nor-methylmorphimethin.

Von den drei Wegen, die zu dieser Verbindung $C_{17}H_{20}O_2(OH)NHCH_3$ führen und von denen der erste über das Tetrahydro-α- (bezw. β-) -methylmorphimethin, dessen O-Acetyl- und N-Cyanverbindung $C_{17}H_{20}O_2(OCOCH_2).N(CH_3)CN$, der zweite über das O-Acetyl-α-methylmorphimethin α-$C_{17}H_{16}O_2(OCOCH_3)N(CH_3)_2$, und dessen Cyanverbindung α-$C_{17}H_{16}O_2(OCOCH_3)N(CH_3)CN$ verläuft und der dritte als Etappen O-Acetyl-β-methylmorphimethin β-$C_{17}H_{16}O_2(OCOCH_3)N(CH_3)_2$ und dessen Cyanderivat β-$C_{17}H_{16}O_2(OCOCH_3)N(CH_3)CN$ benutzt, hat sich der an erster Stelle genannte als besonders gut gangbar erwiesen.

O-Acetyl-α-cyan-nor-methylmorphimethin, das sich in der früher von J. v. Braun[1]) angegebenen Weise bequem erhalten läßt und für dessen optische Drehung wir

$$[\alpha]_D^{16} = - (6{,}76° \cdot 100) : (0{,}1279 \cdot 0{,}5) = - 106° \text{ (in Alkohol)}$$

fanden, liefert bei der Behandlung mit Pd + H_2 unter Aufnahme von 4 H das weiter unten als fest beschriebene

[1]) B. 47, 2316 (1914).

Digitized by Google

Acetyltetrahydro-cyan-nor-methylmorphimethin nur als farbloses Öl, aus dem man durch ganz kurze Behandlung mit Natriummethylat und Fällen mit Wasser das auch weiter unten beschriebene Tetrahydro-cyan-nor-methylmorphimethin $C_{17}H_{20}OHN(CH_3)CN$ erhalten kann. Aber die Reduktion verläuft — vermutlich wegen einer geringen Abspaltung von Blausäure — manchmal ungemein träge, bleibt auch zuweilen ganz aus und das entacetylierte Produkt ist nicht ganz so rein, wie wenn es auf dem Wege über das Tetrahydromethylmorphimethin gewonnen wird.

Auch die Hydrierung des α-Cyan-nor-methylmorphimethins, dessen Schmelzpunkt seinerzeit durch einen Druckfehler zu 119° statt zu 109° angegeben worden ist (Mischprobe mit seiner Acetylverbindung etwa 80°) und für dessen Drehung wir fanden:

$$[\alpha]_D^{19} = -(11{,}42° \cdot 100) : (0{,}1163 \cdot 0{,}5) = -196°$$

verläuft — vermutlich aus demselben Grunde — zuweilen auch äußerst träge und die tetrahydrierte Cyanverbindung wird ebenfalls etwas tiefer als das ganz reine Präparat schmelzend erhalten. Sehr bequem gelangt man nun zum Ziel, wenn man Tetrahydromethylmorphimethin zum Ausgangspunkt nimmt; dessen ölige Acetylverbindung[1]) kann in Mengen bis zu 100 g mit Bromcyan umgesetzt werden. Man erwärmt am besten eine Stunde in 30-proc. Chloroformlösung auf 40—50°, setzt Äther zu, wobei das Brommethylat des Acetyltetrahydromorphimethins vermischt mit einer kleinen Menge der Cyanverbindung ausfällt, löst den Niederschlag noch einmal in Chloroform und fällt mit Äther und bekommt so das Brommethylat in einer Ausbeute von 40 g aus 100 g Base schon fast rein. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol werden farblose, hygroskopische Nadeln vom Schmelzp. 225—226° gewonnen.

0,1822 g Subst.: 0,0749 AgBr.

$C_{22}H_{32}O_4NBr$ Ber. Br 17,60 Gef. Br 17,49.

Die Filtrate hinterlassen nach dem Verdunsten des Chloroforms und Äthers das *Acetyltetrahydro-cyan-nor-methyl-*

[1]) Vgl. Speyer und Koulen, A. 438, 34 (1924).

Digitized by Google

morphimethin als schwach gefärbtes Öl, welches sich durch Abkühlen und Zerreiben mit trocknem Äther zur Krystallisation bringen ließ. Es ist sehr schwer löslich in Äther, kaum löslich in Petroläther, wird auch von kaltem Holzgeist nur wenig gelöst und läßt sich aus letzterem gut umkrystallisieren. Es kommt in der Kälte in zu Büscheln vereinigten Nadeln heraus und schmilzt bei 100—101°.

0,0985 g Subst.: 0,2447 CO_2, 0,0644 H_2O.

$C_{21}H_{26}O_4N_2$	Ber. C 68,06	H 7,08
	Gef. „ 67,75	„ 7,32.

$[\alpha]_D^{20} = -(2{,}78° \cdot 100) : (0{,}0963 \cdot 0{,}5) = -58°$ (in Chloroform).

Das Tetrahydromethylmorphimethin, das wir für die Versuche anwandten, war teils aus α-, teils aus β-Methylmorphimethin[1]) gewonnen worden. Die Reaktionsprodukte waren in beiden Fällen in bezug auf Krystallform, Schmelzpunkt und Drehung vollkommen identisch und es wird durch sie in willkommener Weise der bisher bloß durch die Gleichheit der Jodhydrate und Jodmethylate der beiden Tetrahydrobasen beigebrachte Identitätsbeweis der beiden ergänzt.

Die Abspaltung der Acetylgruppe kann bequem so durchgeführt werden, daß man die Verbindung mit der Lösung von 1 Atom Natrium in der etwa 50fachen Menge Methylalkohol übergießt: in wenigen Minuten erfolgt Auflösung und dann beginnt sofort die Ausscheidung von Kryställchen des Tetrahydro-cyan-nor-methylmorphimethins, so daß sich das Ganze in kürzester Zeit in einen kompakten Krystallkuchen verwandelt. Nach einigen Minuten setzt man reichlich Wasser zu, saugt ab und erhält die neue Substanz mit fast 80 Proc. Ausbeute schon fast rein vom Schmelzp. 135 bis 136°. Sie ist in Methylalkohol schwerer löslich als ihr O-Acetylderivat und krystallisiert daraus in schönen, glänzenden Platten vom Schmelzp. 140°.

0,1859 g Subst.: 0,4720 g CO_2, 0,1214 g H_2O.

$C_{19}H_{24}O_3N_2$	Ber. C 69,48	H 7,37
	Gef. „ 69,28	„ 7,31.

$[\alpha]_D^{20} = (-2{,}7° \cdot 100) : (0{,}1045 \cdot 0{,}5) = -51{,}4°$ (in Chloroform).

Die Verbindung ist gegen Alkali viel widerstandsfähiger als die früher von J. v. Braun (a. a. O.) beschriebene nicht hydrierte Verbindung. Sie kann mehrere Stunden mit Alkali

[1]) Vgl. Speyer und Koulen, A. 438, 34 (1924).

Digitized by Google

in Berührung bleiben, ohne eine Änderung zu erfahren, während bei jener schon wenige Minuten genügen, um sie in ölige Zersetzungsprodukte zu verwandeln. Auch gegen Säuren ist das Gefüge recht widerstandsfähig, so daß man durch längeres Erwärmen mit Salzsäure die Cyangruppe verseifen und zum Tetrahydro-nor-morphimethin gelangen kann, ohne daß weitere Umformungen im Molekül eintreten. Um diese Verseifung durchzuführen, haben wir ähnlich wie früher bei der Darstellung des Norkodeins aus dem Cyannorkodein am besten gefunden, mit der 30fachen Menge 6-proc. Salzsäure 20 Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen; eine Lösung des Cyankörpers tritt schon nach nicht ganz 1 Stunde ein. Die hellgelbe Lösung wurde nach dem Abkühlen von geringen Verunreinigungen filtriert, mit Soda übersättigt und mit viel Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb die neue sekundäre Base in einer fast 90 Proc. betragenden Ausbeute als schwach gefärbtes Öl, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Sie lieferte eine, leider ölige Nitrosoverbindung, mit Phenylsenföl einen leider auch öligen Phenylsulfoharnstoff und sehr wenig krystallisationsfreudige Salze. Zur Charakterisierung wurde sie durch erschöpfende Methylierung in das *Jodmethylat des Tetrahydromethylmorphimethins* verwandelt, welches den richtigen Schmelzpunkt (222°) zeigte.

0,0842 g Subst.: 0,1613 g CO_2, 0,0530 g H_2O.

$C_{20}H_{30}O_3NJ$	Ber. C 52,27	H 6,59
	Gef. „ 52,25	„ 7,04.

Etwas abweichend von dem das Acetyl-α-methyl-morphimethin als Ausgangspunkt benützenden Weg ist derjenige, der vom Acetyl-β-methylmorphimethin zum Tetrahydro-normethylmorphimethin führt: denn die zuerst daraus gewonnene Cyanverbindung β-$C_{17}H_{16}O_2(OCOCH_3)N(CH_3)CN$ läßt sich durch Natriummethylat, indem nicht nur die Acetylgruppe abgespalten wird, sondern auch der Cyankomplex Wasser aufnimmt, zum Harnstoff β-$C_{17}H_{16}O_2(OH)N(CH_3)CONH_2$ verseifen, dieser dank der Abwesenheit der Cyangruppe verhältnismäßig glatt zum tetrahydrierten Harnstoff

Digitized by Google

$C_{17}H_{29}O_2(OH)N(CH_3)CONH_2$

reduzieren und aus diesem endlich das Tetrahydro-normethylmorphimethin durch Verseifung gewinnen.

Die in der vorhin beschriebenen Weise durchgeführte Einwirkung von Bromcyan auf das ölige Acetylderivat des β-Methylmorphimethins führte einerseits zum Brommethylat der Ausgangsbase und andererseits zum am Stickstoff cyanierten Derivat β-$C_{17}H_{16}O_2(OCOCH_3)N(CH_3)CN$. Das letztere wurde in einer Ausbeute von 50 Proc. als ein schwach gefärbtes, nicht krystallisierendes Öl erhalten und unterscheidet sich darin sehr charakteristisch von der prachtvoll krystallisierenden analogen Verbindung der α-Reihe (J. v. Braun, a. a. O). Auch das Brommethylat zeigt eine wenig erfreuliche Beschaffenheit; es fällt mit Äther aus Chloroform amorph aus, scheidet sich beim Erkalten der konzentrierten heißen wäßrigen Lösung als langsam amorph erstarrendes Öl ab und hinterbleibt beim Verdunsten der wäßrigen Lösung als unscharf schmelzender etwas klebriger Rückstand. Die Analysenzahlen (z. B. ber. Br 17,75, gef. Br 17,12) ließen demnach zu wünschen übrig.

Die nach dem Übergießen der öligen Cyanverbindung mit methylalkoholischem Natriummethylat resultierende Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser nach kurzem Stehen das Produkt der Abspaltung der Acetylgruppe wiederum im Gegensatz zur α-Reihe in öliger Form ab. Auch nach mehrstündigem Stehen ist die Abscheidung noch ölig. Läßt man aber 60 Stunden stehen, arbeitet unter Kühlung und reibt das zuerst ausfallende Öl energisch, so krystallisiert es leicht und kann durch Umkrystallisieren aus Essigester in 50 Proc. Ausbeute in einheitlich bei 130—131° schmelzender Form gewonnen werden. Die Verbindung, die sich in verdünnten Mineralsäuren auflöst, stellt den vorhin erwähnten Harnstoff β-$C_{17}H_{16}O_2(OH)N(CH_3).CONH_2$ dar.

0,1036 g Subst.: 0,2537 g CO_2, 0,0626 g H_2O. — 3,968 mg Subst.: 0,279 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{19}H_{22}O_4N_2$	Ber. C 66,63	H 6,48	N 8,19
	Gef. „ 66,79	„ 6,76	„ 8,09.

$[\alpha]_D^8 = (+7{,}1° . 100) : (0{,}0396 . 0{,}5) = + 364°$ (in Chloroform).

Digitized by Google

Versuche, auf ähnlichem Wege in der α-Reihe den Harnstoff darzustellen, hatten keinen Erfolg.

Die sehr glatt mit $Pd + H_2$ in verdünnter Essigsäure unter Aufnahme von 4H verlaufende Hydrierung lieferte nach dem Übersättigen mit Soda und Ausziehen mit Chloroform den Tetrahydroharnstoff, als ein Öl, dessen geringe Krystallisationsfreudigkeit uns in Anbetracht der vorhin hervorgehobenen Eigenschaften der Derivate der Tetrahydro-Reihe nicht überraschte. Bei 20 stündigem Verseifen mit 6-proc. Salzsäure lieferte er die Tetrahydrobase selber, die wie bei dem oben erwähnten Versuch durch Umwandlung in das quartäre Jodmethylat charakterisiert wurde.

0,1462 g Subst.: 0,2810 g CO_2, 0,0847 g H_2O.

$C_{20}H_{30}O_3NJ$	Ber. C 52,27	H 6,59
	Gef. „ 52,57	„ 6,48.

Gechlortes Tetrahydro-α (bzw. β)*-nor-methylmorphimethin.*

Wenn man eine Lösung der Tetrahydrobase in der 6 fachen Menge trocknen Chloroforms mit 1 Mol fein zerriebenen PCl_5 versetzt, so findet schwache Erwärmung und ziemlich schnelle Auflösung statt. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur fällt Äther ein schnell erstarrendes farbloses Öl, welches nach dem Lösen in heißem Alkohol und Abkühlen in 50 % Ausbeute das Chlorhydrat der dem Tetrahydro-nor-methylmorphimethin entsprechenden Chlorbase in reiner Form abscheidet. Durch vorsichtiges Konzentrieren kann eine weitere kleine Menge gewonnen werden; die Lauge liefert (vielleicht infolge der Einwirkung des Alkohols auf das Chlor) ein chlorärmeres unreines und halb sirupöses Produkt. Das reine Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 267° unter Zersetzung.

0,0980 g Subst.: 0,0776 g AgCl.

$C_{18}H_{25}O_2NCl_2$	Ber. Cl 19,80	Gef. Cl 19,59.

Das Platinsalz scheidet sich in Wasser sofort schön krystallin aus und zersetzt sich bei 223°.

0,0936 g Subst.: 0,0171 g Pt.

$C_{30}H_{50}O_4N_2Cl_8Pt$	Ber. Pt 18,53	Gef. Pt 18,27.

Digitized by Google

Die mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Chlorbase stellt ein sehr zähes, schwach gefärbtes Öl dar; sie ist in Natronlauge zum Zeichen des Vorhandenseins des Brückensauerstoffatoms unlöslich und wird in Äther leichter als das Tetrahydro-nor-methylmorphimethin aufgenommen. Mit Phenylsenföl lieferte sie einen öligen Thioharnstoff, mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung eine ölige Nitrosoverbindung.

Beim Erwärmen in wäßriger Suspension konnte keine Änderung wahrgenommen werden; ionisiertes Chlor ließ sich nicht in merklicher Menge nachweisen. Ein Ersatz des Wassers durch Sodalösung änderte nichts an dem Verhalten. Das nach 2 Stunden wiedergewonnene Öl konnte fast quantitativ in das oben beschriebene Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 267° übergeführt werden.

Tetrahydro-γ-nor-methylmorphimethin.

Auf Grund der in der α- bzw. β-Morphimethinreihe gesammelten Erfahrungen haben wir in der γ-Reihe, um zum sekundären tetrahydrierten Morphimethinkörper zu gelangen, den Weg eingeschlagen, der über das Tetrahydro-γ-methylmorphimethin und dessen O-Acetylverbindung analog wie oben zum Tetrahydro-γ-cyan-nor-methylmorphimethin führt. Das aus α-Chlorokodid dargestellte Isokodein wurde zu diesem Zwecke nach den Angaben von Schryver und Lees[1]) in das γ-Methylmorphimethin übergeführt, dieses nach Speyer und Koulen[2]) tetrahydriert und die Tetrahydroverbindung acetyliert.

Acetyltetrahydro-γ-methylmorphimethin $C_{17}H_{20}O_2(OCOCH_3)N(CH_3)_2$ konnte im Gegensatz zu den Angaben von Speyer u. Koulen, nachdem die Tetrahydrobase mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, abgekühlt, in Eiswasser gegossen, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und 12 Stunden kalt stehen gelassen worden war, leicht in vollkommen fester Form gewonnen werden. Das Rohprodukt war fast rein, denn es schmolz bei 89—90°. Beim Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol wurden schöne Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt nur ein Grad (90—91°) höher lag. Die Mischprobe mit der nicht acetylierten Verbindung (115°) ergab ein Erweichen von 68° ab.

[1]) Soc. 5, 77 (1901). [2]) A. 438, 34 (1924).

Digitized by Google

0,1240 g Subst.: 0,3198 g CO_2, 0,0919 g H_2O.

$C_{21}H_{29}O_4N$	Ber. C 70,15	H 8.13
	Gef. „ 70,34	„ 8,29.

Acetyltetrahydro-γ-cyan-nor-methylmorphimethin entsteht genau so glatt wie die α-Verbindung.[1]) Ein Mol BrCN wurde in die Lösung der Acetylbase in der dreifachen Menge Chloroform eingetragen, das Ganze 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und mit Äther das Brommethylat des Acetyltetrahydro-γ-methylmorphimethins ausgefällt. Um kleine Mengen beigemengter Cyanverbindung zu entfernen, wurde das Lösen in Chloroform und Fällen mit Äther noch einmal wiederholt und das feste Brommethylat, das leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser löslich ist, aus Wasser umkrystallisiert. Es scheidet sich in langen, verfilzten Nadeln ab, die bei 100—102° schmelzen und 3 Mol Krystallwasser enthalten. Dasselbe geht im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure weg und wird an der Luft wieder langsam aufgenommen.

0,0876 g Subst. (lufttrocken): 0,1662 g CO_2, 0,0567 g H_2O. — 0,1860 g Subst. (lufttrocken): 0,0682 g AgBr.

$C_{22}H_{32}O_4NBr + 3H_2O$	Ber. C 51,94	H 7,54	Br 15,72
	Gef. „ 51,74	„ 7,24	„ 15,16.

Durch Eindampfen der Chloroform-Äther-Filtrate wurde die Cyanverbindung als schwach gefärbtes Öl erhalten, das beim mehrmaligen Übergießen mit Äther und Abdestillieren, um die letzten Spuren Chloroform zu entfernen, fest wurde (Ausbeute 60 Proc.). Es ist in Alkohol etwas schwerer löslich als die α-Verbindung und zeigt nach dem Umkrystallisieren daraus den Schmelzp. 102° (Mischprobe mit α-Verbindung vom Schmelzp. 108°: 80–82°).

0,1091 g Subst.: 0,2708 g CO_2, 0,0669 g H_2O.

$C_{21}H_{26}O_4N_2$	Ber. C 68,06	H 7,08
	Gef. „ 67,70	„ 6,86.

$[\alpha]_D^{16} = (-4{,}66° \cdot 100) : (0{,}0892 \cdot 0{,}5) = -104{,}5°$ (in Chloroform).

Gegen Alkali scheint die cyanierte γ-Methylmorphimethinreihe noch empfindlicher als die α-Reihe zu sein: als wir nämlich versuchten, die Acetylgruppe ähnlich wie

[1]) J. v. Braun, B. 47, 2312 (1914).

Digitized by Google

dort mit methylalkoholischem Alkali zu entfernen, fand selbst beim äußerst schnellen Arbeiten die Bildung eines dunklen Öls statt, indem sich gleichzeitig Essigestergeruch bemerkbar machte. Wir mußten daher zur Verseifung der Acetylgruppe sauer arbeiten, was, wenn auch nur mit 33 Proc. gelingt, wenn man die Verbindung mit der 10fachen Menge konz. Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur sehr schnell stattfindenden Lösung erwärmt und dann 2 Minuten bei etwa 80° stehen läßt. Man verdünnt sofort mit der 150fachen Menge Eiswasser und läßt ruhig stehen, wobei sehr bald eine Trübung und Abscheidung der entacetylierten Cyanverbindung beginnt. Nach 2 Stunden wird das

Tetrahydro-γ-cyan-nor-methylmorphimethin

filtriert und aus wenig Holzgeist, in dem es sich leicht löst, umkrystallisiert. Die Löslichkeit in Äthylalkohol und Chloroform ist noch etwas größer. Der Schmelzpunkt liegt bei 117°.

0,1408 g Subst.: 10,7 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{19}H_{24}O_3N_2$ Ber. N 8,55 Gef. N 8,93.

$[\alpha]_D^{17} = (-4{,}00° \cdot 100) : (0{,}0882 \cdot 0{,}5) = -90{,}7°$ (in Chloroform).

Die Hauptmenge der Acetylcyanverbindung wird auch bei dieser kurzen Behandlung mit Salzsäure nicht nur an der O-Acetylgruppe, sondern auch am N-Cyankomplex verändert, welcher dabei in den Harnstoffkomplex übergeht. Aus dem sauren Filtrat kann man den Harnstoff der Tetrahydro-γ-Verbindung durch Neutralisieren mit Soda ausfällen, erhält ihn aber nur in dickköliger Form. Wir haben infolgedessen das saure Filtrat auf

Tetrahydro-γ-nor-methylmorphimethin

verarbeitet, indem wir die Salzsäure auf eine Konzentration von 6 Proc. brachten und 18 Stunden auf dem Wasserbade erwärmten. Genau so verfuhren wir bei der Verseifung der reinen Cyanverbindung. In beiden Fällen erhält man nach dem Sättigen mit Soda und erschöpfenden Ausziehen mit Äther in etwa 75 Proc. Ausbeute die neue sekundäre Base als farblose, zähe, fast glasartige Masse, die sich sehr leicht in Chloroform und Alkohol, recht schwer in Äther

Digitized by Google

löst und ebenso wenig wie die mit ihr in bezug auf die Hydroxylgruppe raumisomere α- (bzw. β-) Verbindung durch gut krystallisierende Salze oder Derivate zu charakterisieren war. Wir haben sie daher durch Behandlung mit Natronlauge und Jodmethyl in methylalkoholisch-wäßriger Lösung in das *Jodmethylat* des *Tetrahydro-γ-methylmorphimethins* verwandelt, was quantitativ durchzuführen war. Das Jodmethylat zeigte den Zersetzungspunkt 300°, der schon von Speyer und Koulen (a. a. O.) dargestellten Verbindung.[1])

Gechlortes Tetrahydro-γ-nor-methylmorphimethin (?).

Behandelt man die sekundäre Base mit PCl_5 unter ähnlichen Bedingungen wie in der α-Reihe, so scheidet sich etwas von einem öligen Chlorhydrat ab; die Abscheidung kann durch Zusatz von Äther vervollständigt werden, ist anfangs dickölig, wird allmählich fast ganz fest, bleibt aber amorph und kann auch durch mehrmaliges Aufnehmen in Alkohol, der das Salz spielend leicht löst, und Fällen mit Äther nicht in erfreulicherer Form gewonnen werden. Der Chlorbestimmung zufolge liegt ein Gemisch des Chlorhydrats der gechlorten Base

$$C_{17}H_{20}O_2Cl \,.\, NHCH_3 \qquad (A)$$

und einer chlorfreien, die entweder unverändertes Tetrahydro-γ-normethylmorphimethin ist, oder das Produkt des Chlorwasserstoffaustritts aus (A) darstellt. Dieses Basengemisch wurde aus dem Chlorhydrat durch Lösen in Wasser, Zusatz von Soda, Ausschütteln mit Chloroform und Abdampfen des Chloroforms als klebrige Masse erhalten, aus der sich keine einheitlichen Derivate gewinnen ließen. Wir haben uns daher darauf beschränkt, die Base in wenig Alkohol zu lösen und den mit Äther ausgefällten Teil, der säurelöslich war, unscharf von 100 bis 150° schmolz und seinem Chlorgehalt nach (gef. Cl 5,52) zu etwa 50 Proc. aus der gechlorten Base bestehen mußte, auf sein Verhalten beim Erwärmen in wäßriger Suspension zu prüfen: auch hier erlitt die Verbindung keine merkliche Veränderung und ionisiertes Chlor war nur in winziger Menge nachweisbar, so daß eine intramolekulare Aufeinanderwirkung des Chlors und der $NHCH_3$-Gruppe kaum stattgefunden haben dürfte.

[1]) Zur Darstellung des Jodmethylats aus Tetrahydro-γ-methylmorphimethin ist es gar nicht nötig, die Komponenten in Chloroformlösung unter Druck zu erhitzen. Zugabe *von Jodmethyl zu einer 20-proc. methylalkoholischen* Lösung der tertiären Base hat sofortige Erwärmung und Abscheidung des krystallisierten Jodmethylats zur Folge, die nach wenigen Minuten zu Ende ist.

Digitized by Google

Über das Berlinerblau und die komplexen Metallcyanide;

von *Hans Reihlen* und *W. Zimmermann.*

[Aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 5. Oktober 1926.)

Das Auftreten zahlreicher Isomerien bei den Metallammoniakverbindungen bildete den Ausgangspunkt des Wernerschen Systems, und man kann heute auf Grund dieses Systems die Zahl der möglichen Isomeren und die Wege zu ihrer Synthese in der anorganischen Chemie mit der gleichen Sicherheit voraussagen wie in der organischen.

Nur auf einem, allerdings sehr großen Gebiet scheint das System zu versagen: auf dem der komplexen Cyanide.

Der Zweck dieser Untersuchung ist, zu zeigen, daß dieses Versagen nicht in dem System selbst, sondern in einer falschen Handhabung der Technik seiner Anwendung zu suchen ist.

Wir gehen davon aus, daß Berliner- und Turnbullsblau nicht, wie man erwarten sollte, isomere, sondern identische Körper sind.

Das lösliche Berlinerblau, d. h. die Fällung, die bei der Einwirkung von Eisen-(3)-Salzen auf überschüssiges Eisen-(2)-Cyankalium in saurer und neutraler Lösung entsteht, wurde vor mehr als 200 Jahren (1704) von Diesbach entdeckt und wird seitdem fabrikmäßig hergestellt.

Im Jahre 1877 zeigte Zd. H. Skraup[1]), daß das bisher durch Oxydation der Eisen-(2)-Kaliumverbindung des Eisen-(2)-Cyanwasserstoffs dargestellte Turnbullsblau direkt aus Eisen-(3)-Cyanwasserstoff und Eisen-(2)-Salz erhalten werden kann und mit dem Berlinerblau identisch ist.

[1]) A. 186, 371 (1877).

Digitized by Google

Beide haben, wie K. A. Hofmann[1]) festgestellt hat, scharf getrocknet, die Zusammensetzung: $FeCy_6FeK + 2H_2O$.[2])

Man sollte erwarten, daß sie zueinander im Verhältnis der Ionisationsisomerie stehen, d. h., daß das Berlinerblau das Eisen-(3)-Kaliumsalz der Eisen-(2)-Cyanwasserstoffsäure (I) und das Turnbullsblau das Eisen-(2)-Kaliumsalz der Eisen-(3)-Cyanwasserstoffsäure (II) sei.

$$\text{I} \quad \overset{\text{II}}{[FeCy_6]}\,\overset{\text{III}}{FeK} + 2H_2O\,,$$

$$\text{II} \quad \overset{\text{III}}{[FeCy_6]}\,\overset{\text{II}}{FeK} + 2H_2O\,.$$

Daß Formel (II) nicht richtig ist, geht mit völliger Sicherheit daraus hervor, daß der Körper durch Wasserstoffsuperoxyd nicht oxydiert wird[1]), während der Verlauf der alkalischen Zersetzung beider Körper — Bildung von Eisen-(3)-Hydroxyd und Eisen-(2)-Cyankalium — zwar für Formel (I) spricht, aber nicht eindeutig ist, weil Eisen-(2)-Hydroxyd durch Eisen-(3)-Cyankali sehr schnell zu Eisen-(3)-Hydroxyd oxydiert wird.[3])

Man nimmt deshalb bis heute an, daß beim Turnbullsblau eine Reduktion des Eisen-(3)-Cyanwasserstoffs durch das Eisen-(2)-Salz stattfindet und daß beiden die Formel (I) zukommt.

Etwas Derartiges ist natürlich prinzipiell möglich, wir werden aber weiter unten Reaktionen kennen lernen, die mit der Auffassung dieser blauen Körper als *Salze* der Eisen-(2)-Cyanwasserstoffsäure unvereinbar sind.

Zunächst wollen wir, um das Problem nicht mehr als nötig zu komplizieren, nur feststellen, daß K. A. Hofmann die Identität der beiden Blaus bestätigt und als erster erkannt hat, daß die beiden Wassermoleküle organisch zu der Verbindung gehören. Er hat diesen Gedanken mit Worten und durch seine Formel (III)

$$\text{III} \quad \overset{\text{II}}{[FeCy_6]}\,H_2K\overset{\text{III}}{(Fe(OH)_2)}$$

---

[1]) K. A. Hofmann, Heine und Höchtlen, **A. 337**, 1, 28 (1904).

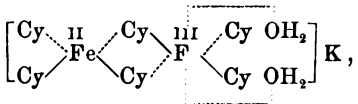
[2]) Wir schreiben Cy statt CN, um anzudeuten, daß über die Art der Bindung der Cyangruppe nichts ausgesagt werden soll.

[3]) Messner, Z. a. Ch. **9**, 127 (1895).

Digitized by Google

völlig klar zum Ausdruck gebracht. Außer diesem richtigen Gedanken ist aber in dieser Formel noch enthalten, daß die 6 Cyanreste ausschließlich zum Eisen-(2)-Atom gehören. Dieser zweite Gedanke, der zunächst eine zwingende Forderung des Wernerschen Systems zu sein scheint und in allen neuen Formeln, die die Schwermetallfällungen des Eisen-(2)-Cyankaliums behandeln, wiederkehrt, ist dagegen, wie wir sehen werden, nicht richtig.

Es ist einleuchtend, daß sich die Identität der beiden Blau außerordentlich einfach erklärt, wenn wir annehmen, daß beide das Kaliumsalz eines zweikernigen *Eisen-(2)-Eisen-(3)-hexa-cyano-diaquo-Komplexes* (IV) sind:

IV 

also überhaupt keine Schwermetall*ionen* enthalten.

Der Gedanke ist an sich nicht neu und wurde zuerst von Zd. H. Skraup[1]), später von Chrétien[2]) ausgesprochen. Doch hat keiner von beiden Beweise für diese Auffassung beigebracht, so daß sie in Vergessenheit geraten ist. Tatsächlich ist die Beweisführung auch mit unseren heutigen experimentellen Mitteln kaum möglich, wenn man direkt auf das Ziel losgeht. Man muß die komplexen Metallcyanide als Ganzes betrachten, experimentelles Material ist in den letzten 100 Jahren genug geschaffen worden, im Beilstein nimmt es 44 Seiten in Anspruch, um zu diesem Ziel und darüber hinaus zu einer einheitlichen Theorie dieser Körperklasse zu kommen.

Überlegen wir zunächst, welche Körper außer den Alkaliverbindungen ganz sicher echte Salze der Eisen-(2)- und (3)-cyanwasserstoffsäure sein müssen, so werden wir mit Notwendigkeit auf die Verbindungen mit komplexen, koordinativ gesättigten Metallbasen von hoher Beständigkeit wie z. B. $[Co(NH_3)_6]$, $[Co\,en_3]$, $[Cr(NH_3)_6]$, $[Ni(en)_3]$ usw. geführt.

Solche Körper sind in großer Zahl bekannt (vgl. Beilstein, Verbindungen des $[\overset{III}{Fe}Cy_6]'''$ und $[\overset{II}{Fe}Cy_6]''''$ mit Co und Cr).

[1]) A. 186, 387 (1877). [2]) C. r. 137, 191 (1903).

Digitized by Google

Sie sind durchweg wohlkrystallisiert und ihre Farbe entspricht der Mischfarbe der beiden Ionen. Durch diese beiden Eigenschaften — vom Leitvermögen wird weiter unten die Rede sein — sind sie als echte Salze charakterisiert und unterscheiden sich grundsätzlich von den Fällungen, die mit nichtkomplexen Metallionen entstehen. Letztere sind bekanntlich nie krystallin und ihre Farben sind wie beim Berlinerblau, beim Ferrocyankupfer, beim Uranylferrocyanid usw. unabhängig von den Ionenfarben.

Nur die Fällungen der Erdalkalimetalle und des Thalliums sind ebenfalls krystallin und gelb bzw. rot gefärbt. Sie sind echte Salze und durchweg löslich in Wasser.

Ihren Kationen ist gemeinsam, daß sie mit einem Überschuß von Cyankali keine komplexen Cyanide bilden. Sie werden also auch mit Fe-(2)- und (3)-cyanwasserstoff keine mehrkernigen Cyanide bilden können.

Die übrigen Schwermetallverbindungen der komplexen Metallcyanide sind komplizierte mehrkernige Verbindungen.

Daß das Cyanion überhaupt befähigt ist, mehrkernige Komplexe zu bilden, ist am leichtesten an seinen Quecksilber-(2)-, Kupfer-(1)- und Platinverbindungen zu erkennen.

Die allermeisten Quecksilber-(2)-cyanverbindungen lassen sich auf drei Grundtypen

$$[\overset{II}{Hg}Cy_4]K_2, \quad [Hg_2Cy_6]K_2 \quad \text{und} \quad [Hg_3Cy_8]K_2$$

zurückführen. Da das Hg-(2)-Atom kaum jemals koordinativ mehr als vierwertig auftritt, können für die drei Komplexe kaum andere Formulierungen als die folgenden (V—VII) in Betracht kommen:

V $\begin{bmatrix} Cy & Cy \\ & Hg \\ Cy & Cy \end{bmatrix}$, VI $\begin{bmatrix} Cy & Cy & Cy \\ & Hg & Hg \\ Cy & Cy & Cy \end{bmatrix}$, VII $\begin{bmatrix} Cy & Cy & Cy & Cy \\ & Hg & Hg & Hg \\ Cy & Cy & Cy & Cy \end{bmatrix}$.

Vom einwertigen Kupfer sind mit Sicherheit 5 Typen[1]) bekannt:

VIII $[CuCy_4]K_3$, IX $[CuCy_3H_2O]Cs_2$, X $[Cu_2Cy_4]K_2$,

[1]) Grossmann und v. d. Forst, Z. a. Ch. **43**, 94 (1905).

Digitized by Google

XI $[Cu_2Cy_3H_2O]K$[1]), XII $[Cu_3Cy_6]K_2 = \frac{1}{2}(KCy + 3Cu_2Cy_3K)$,

XIII $[CyCuCy_2Cu.CyCuCy_2Cu.CyCuCy_2Cu.Cy-]K$.

Der Zusammenhang zwischen (VIII) und (IX) bzw. (X) und (XI) ist ohne weiteres klar: ein KCy kann durch H_2O oder auch NH_3 ersetzt werden. (XII) kommt durch eine Verkettung von dreimal (XI) zustande, wobei das Wasser durch die Cy-Gruppe koordinativ ersetzt wird. Die Verdoppelung der Formeln (VIII) und (IX), wie sie auch heute noch wegen der formalen Analogie mit (X) und (XI) gelegentlich angenommen wird, ist durch nichts begründet und wurde schon von Grossmann (a. a. O.) abgelehnt.

Die von Benrath und Schröder[2]) für (X) und (XI) aufgestellte Strukturformel (XIV) mit koordinativ dreiwertigem Kupfer haben einen sehr hohen Grad an Wahrscheinlichkeit für sich. Daß das $\overset{I}{Cu}$ koordinativ dreiwertig ist:

XIV $\left[Cy...Cu\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}Cu...(CyK,\ H_2O,\ NH_3)\right]$

konnten wir direkt beweisen (vgl. S. 97).

Über die Platincyanide werden wir später berichten.

Die prinzipielle Schwierigkeit der Untersuchung der komplexen Cyanide liegt darin, daß sie sich entweder gar nicht oder kolloidal oder unter Zersetzung lösen.

Damit scheint zunächst jede Möglichkeit genommen, festzustellen, in welche Ionen diese Körper eigentlich zerfallen, und so ihre Konstitution aufzuklären.

Tatsächlich läßt sich diese Schwierigkeit — mit einigen Einschränkungen — leicht überwinden.

Wir wählen als Kationen (nach der bisher herrschenden Auffassung) Metalle, die mit Ammoniak komplexe Ammoniakate bilden, wie z. B. Kupfer, und lassen auf das Ferrocyankupfer Ammoniak einwirken, dann muß dieser Körper wenn er überhaupt mit Ammoniak reagiert und die Formel

---

[1]) Treadwell, Z. a. Ch. **38**, 93 (1904); **39**, 90 (1904).

[2]) Z. a. Ch. **135**, 205 (1924).

Digitized by Google

$[FeCy_6]\overset{II}{Cu}_2$ hat, 8 Mol. NH_3 aufnehmen und in $[FeCy_6]\overset{II}{[Cu(NH_3)_4]}_2$ übergehen. Da solche Reaktionen hier zu krystallisierten Körpern führen und unmittelbar zwischen der festen und der gasförmigen Phase stattfinden, sind sie unabhängig von der Löslichkeit der betreffenden Verbindungen, und wir haben im Ammoniak das Reagens, das dieses große Gebiet erschließt, wie seinerzeit das Phenylhydrazin das der Zucker.

Ehe wir aber diese Versuche im einzelnen besprechen, muß prinzipiell auseinandergesetzt werden, was die Ammoniakaufnahme beweist und was nicht. Wir machen dazu die in praxi fast stets zutreffende vereinfachende Annahme, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen — wesentlich ist dabei nur die Temperatur und der Ammoniakpartialdruck — das betreffende Metall nur ein Ammoniakat bildet, z. B.:

$$\overset{III}{Co}\ \overset{III}{[Co(NH_3)_6]} \quad \text{oder} \quad \overset{II}{Cu}\ \overset{II}{[Cu(NH_3)_4]}$$

und daß die Ammoniumsalze der betreffenden Cyansäure, z. B.:

$$\overset{II}{[FeCy_6]}(NH_4)_4 \quad \text{oder} \quad \overset{II}{[MeCy_4]}(NH_4)_2,$$

kein weiteres Ammoniak aufnehmen.

Wir betrachten die Cu-(2)-Verbindungen des

$$\overset{II}{[MeCy_4]}K_2, \quad CuMeCy_4.$$

Diesem Körper können, formal betrachtet, wenn Me und Cu koordinativ vierwertig sind, folgende Formeln zukommen:

XV $[MeCy_4]Cu$,

XVI $\begin{bmatrix} Cy & Cy & Cy & Cy \\ & Me & Cu & Me & \\ Cy & Cy & Cy & Cy \end{bmatrix} Cu$,

XVII $\begin{bmatrix} Cy & Cy & Cy & Cy & Cy & Cy \\ & Me & Cu & Me & Cu & Me & \\ Cy & Cy & Cy & Cy & Cy & Cy \end{bmatrix} Cu$,

ferner, wenn er Konstitutionswasser enthält:

XVIII $\begin{bmatrix} Cy \\ Cy \end{bmatrix} Me \begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix} Cu \begin{matrix} OH_2 \\ OH_2 \end{matrix}$,

XIX $\begin{bmatrix} Cy \\ Cy—Me \quad Cy—Cu \ldots OH_2 \\ Cy \end{bmatrix}$.

Digitized by Google

Reagiert der Körper nicht mit Ammoniak, so enthält er wahrscheinlich überhaupt keine Cu-Ionen, es ist aber — wie das W. Biltz am CuF_2 gezeigt hat, das im Gegensatz zum $CuF_2.H_2O$ kein Ammoniak aufnimmt — auch möglich, daß nur das Gitter zu fest ist.

Dieser Fall beweist also nichts.

Werden pro Cu-Atom 4 Mol Ammoniak aufgenommen, so beweist das streng genommen ebenfalls nichts, denn außer (XV) können auch (XVI), (XVII) und (XVIII) unter Bildung von $[MeCy_4]$ $[Cu(NH_3)_4]$ reagieren, wenn das Ammoniak die komplizierten Komplexe gesprengt hat.

Immerhin sind hier schon bestimmte Rückschlüsse möglich.

Hat das Cu-Ammoniakat die gleiche Farbe wie das Ausgangsmaterial, nur tiefer, so ist die Formel (XV) sehr wahrscheinlich geworden, umgekehrt, wenn die Farbe des Ammoniakats von der des Ausgangsmaterials grundverschieden ist, so ist Formel (XV) sehr unwahrscheinlich.

Werden aber mehr als Null und weniger als vier Mol Ammoniak pro Cu-Atom aufgenommen, so sind ganz bestimmte Entscheidungen möglich:

Werden 2 Ammoniak aufgenommen, so kommen für das Ammoniakat nur die Formeln (XX) entsprechend (XVI) oder (XXI) entsprechend (XVIII) als Ausgangsmaterial in Betracht.

XX $[Cy_6Me_2Cu]$ $[Cu(NH_3)_4]$,

XXI $\begin{bmatrix} Cy & Cy & NH_3 \\ & Me \quad Cu & \\ Cy & Cy & NH_3 \end{bmatrix}$.

Zwischen diesen Formeln entscheidet das Leitvermögen. Körper (XVII) würde $^4/_3$ NH_3 pro Atom Cu aufnehmen. Die Aufnahme von 1 NH_3 würde bedeuten, daß von 4 Cu-Atomen nur eines ionogen gebunden ist, oder daß der Nichtelektrolyt (XIX) in (XXII) übergegangen ist:

XXII $\left[\begin{matrix} & & Cy & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ Cy—Me—Cy & & & & CuNH_3 \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & Cy & & \end{matrix} \right]$.

In allen Fällen muß im Auge behalten werden, daß,

Digitized by Google

wie bei der Aufnahme von $4NH_3$ erklärt wurde, die Bildung eines einfachen Ammoniakats nicht zwingend auf einen einfachen Ausgangskörper schließen läßt — (XIX) oder (XX) könnten durch partiellen Abbau aus einem sehr hochpolymeren Ausgangskörper entstanden sein. Wohl aber beweist die Bildung jedes anderen Ammoniakats als $[MeCy_4][Cu(NH_3)_4]$, daß der Ausgangskörper nicht einfach das Cu-Salz der Cyanosäure, sondern ein mehrkerniges Cyanid war.

In der Tat liegen die Verhältnisse so, daß bei genügend hohem Druck und tiefer Temperatur wohl alle komplexen Cyanide, die Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Hg an Stelle des Alkalis enthalten, völlig aufgespalten werden. Arbeitet man aber in wäßrigem Ammoniak von mäßiger Konzentration, so entstehen die Körper mit verhältnismäßig geringem Ammoniakgehalt, die uns hier interessieren.

So viel wir sehen, stammen die ersten derartigen Versuche von Bunsen[1]) aus dem Jahre 1835.

Ehe wir auf sie eingehen, wollen wir die tatsächlichen Verhältnisse bei der *Iridium-(3)-cyanwasserstoffsäure* besprechen, weil sie besonders einfach und übersichtlich sind.

Rimbach und Korten[2]), die eine größere Anzahl von Verbindungen dieser Säure untersucht haben, erhielten aus ammoniakalischer Kupfersulfatlösung und der Säure die Verbindung (XXIII),

$$\text{XXXIII}\quad (IrCy_6)_2\,\overset{II}{Cu}_3 + 6NH_3 + 4H_2O$$

als blaue wasserlösliche Krystalle; die 4 Wassermoleküle können in Ammoniakatmosphäre leicht weggetrocknet werden, gehören also nicht zum Komplex.

Wäre die zugrunde liegende Kupferverbindung einfach das Cu-(2)-Salz der $H_3[IrCy_6]$, so müßten nicht 6, sondern $3 \cdot 4 = 12$ Mol NH_3 aufgenommen werden. Daraus folgt zunächst, daß höchstens die Hälfte der Cu-Atome ionogen gebunden sein kann.

Aus den von den Genannten ermittelten Werten des Leitvermögens — die Kupfer–Ammoniakverbindung leitet

[1]) A. 16, 156 (1835). [2]) Z. a. Ch. 52, 414 (1907).

Digitized by Google

je nach der Verdünnung 2,3—1,9 mal schlechter als die äquivalente Menge des Bariumsalzes der Hexacyano-iridium-(3)-Säure — ergibt sich jedoch ein noch geringerer Dissoziationsgrad. Formuliert man den Körper als (XXIV)

XXIV $[Cu(NH_3)_4]\left[NH_3Cu\begin{matrix}Cy\\Cy\\Cy\end{matrix}Ir\begin{matrix}Cy\\Cy\\Cy\end{matrix}\right]_2$,

also als Tetrammin–Kupfer-(2)-Salz der einbasischen, zweikernigen Hexa-cyano-monammin-iridium-(3)-kupfer-(2)-Säure und rechnet die von den Genannten angegebenen Werte für das Äquivalentleitvermögen auf das *molekulare* Leitvermögen des obigen Moleküls um, so findet man bis zur Verdünnung $v = 200$ l eine vorzügliche Übereinstimmung mit den Werten für Kaliumsulfat oder irgendein anderes in ein 2- und zwei 1-wertige Ionen zerfallendes Salz.

v . . .	48	64	128	192	256	512
CuX_2 . .	235	239	254	267	281	318
SO_4K_2 [1]) .	239	245	258	264	269	281.

In stärker verdünnten Lösungen dissoziiert die Cu-Verbindung stärker, aber abgesehen davon, daß die Messungen von Rimbach und Korten bei $v_{äqui}$ 256 offenbar einen Druck(?)fehler enthält, sind die Messungen in so großer Verdünnung nicht mehr vergleichsfähig, weil das Komplexsalz nicht in reinem Wasser, sondern in verdünntem Ammoniak gemessen wurde.

Dieses Verfahren ist korrekt, solange es sich nur um eine Verschiebung des Gleichgewichts (XXV)

XXV $[Cu(NH_3)_4] + 4H_2O \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_4] + 4NH_3$

nach links handelt. Hier muß (XXVI)

XXVI $[NH_3]:[H_2O] = k$

konstant gehalten werden.

Bei unserm Komplex kann aber auch das Anion mit Ammoniak nach (XXVII) reagieren

XXVII $[IrCy_6CuNH_3] + 3NH_3 \rightleftharpoons [IrCy_6][Cu(NH_3)_4]$.

Hier müßte also (XXVIII) konstant sein.

XXVIII $[IrCy_6CuNH_3]:[NH_3]^3 = k'$

Gleichung (XXVI) und (XXVIII) können aber nicht gleichzeitig erfüllt werden.

Wird k' klein, d. h. die Verdünnung des Komplexes groß, so muß das notwendigerweise zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in

[1]) Aus Landolt-Börnstein entnommen.

Digitized by Google

(XXVII) nach rechts, also einer Zunahme der Leitfähigkeit führen, wie es sich auch in den Messungen ausprägt.

Die *Silberammoniakverbindung* (XXIX)

XXIX $IrCy_6Ag_3 + 2NH_3 + 3H_2O$

fassen wir als (XXX) auf, weil neben $[Ag(NH_3)_2]'$ und $[AgCy_2]$ noch $[AgCy_3]''$ für das Silber an sich charakteristisch ist.

XXX

$$[Ag(NH_3)_2]\left[Ag\langle\begin{matrix}Cy\\Cy\\Cy\end{matrix}\rangle Ir\langle\begin{matrix}Cy\\Cy\\Cy\end{matrix}\rangle Ag\right] + 3H_2O,$$

XXXI

$$\left[Ir\left(\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\rangle Ag\right)_3\right],$$

Wir kommen auf diesen Typus bei der Besprechung ähnlicher Cu-(1)-Verbindungen noch zurück.

Die einfache Silberverbindung ist wohl der Nichtelektrolyt (XXXI) und nicht ein Salz, denn die Lösung erfolgt nur in ziemlich konzentriertem Ammoniak. Verdünntes Ammoniak genügt offenbar nicht, um ein Silberatom aus dem Komplex herauszuspalten, während echte Silbersalze bekanntlich auch in sehr verdünntem Ammoniak komplexe Ammoniakate bilden.

Wir wenden uns nunmehr den komplexen *Ferrocyaniden* zu.

Hier liegen besonders zahlreiche Untersuchungen vor. Die Mehrzahl sind voraussetzungslos beschreibender Art, wie die klassische Arbeit von Wyrouboff[1]), andere, z. B. die schon erwähnten Untersuchungen von K. A. Hofmann und von Erich Müller[2]), verfolgen bestimmte wissenschaftliche Ziele; wieder andere, z. B. die mühevollen und zahlreichen Untersuchungen von Miller und Mathews[3]) und von Treadwell[4]) wurden angestellt, um die Methode der volumetrischen Analyse mittelst Eisen-(2)-Cyankalium zu verbessern. Leider sind gerade diese letzteren Arbeiten, die für das ganze Problem von größtem Interesse wären, in der Form ihrer Veröffentlichung so knapp gehalten, daß sie sich hier kaum verwenden lassen.

Meist ist nur das Verhältnis Fe : Me bestimmt und statt der Zusammensetzung in Prozenten nur das Atomverhältnis wiedergegeben.

Viele Arbeiten beschäftigen sich auch mit dem kolloidalen Zustand dieser Körper. Sie interessieren uns hier nicht.

[1]) Ann. chim. Phys. [5] 8, 444 (1876).

[2]) J. pr. 84, 353 (1911).

[3]) Am. chem. soc. 19—28, vgl. Beilstein.

[4]) W. D. Treadwell und Chervet, Helv. chim. act. 5, 633 (1922); 6, 550 (1923).

Digitized by Google

Sehr gut übersehen lassen sich die Verhältnisse beim *Eisen-(2)-Cyan-Kupfer-(2)*, das auch unter dem Namen *Hatchett's Braun* bekannt ist. Diese vielfach untersuchte rotbraune Verbindung hat die Zusammensetzung (XXXII)

XXXII $Cu_2FeCy_6 + 7H_2O$ [1]), oder $10H_2O$ [2]).

Daß hier nicht einfach das Kupfer-(2)-Salz der Eisen-(2)-cyanwasserstoffsäure vorliegt, geht nicht nur aus der Farbe, sondern auch aus der sehr leichten Zersetzlichkeit dieser Verbindung hervor, die an die des Kupfer-(2)-Cyanids erinnert. Die wäßrige Suspension wird bei 100° schon durch Kohlensäure [3]) zersetzt, bei etwas höherer Temperatur (130° bis 150°) zerfällt auch die trockene Substanz in indifferenter Atmosphäre.

Die eigentümlichen Reaktionen dieses Körpers lassen sich eindeutig erklären, wenn wir ihn als Kupfer-(2)-Salz einer Hexacyano-Eisen-(2)-Kupfer-(2)-Säure (XXXIII) auffassen.

XXXIII $[Cu(H_2O)_4\begin{bmatrix} Cy & Cy & Cy \\ & Fe\ \ Cu & \\ Cy & Cy & Cy \end{bmatrix} + 3$ und $6H_2O$.

Wir weisen hier nochmals darauf hin (vgl. S. 80), daß alle Rückschlüsse auf das Ausgangsmaterial nicht unbedingt zwingend sind. Ganz objektiv müßten wir sagen, daß (XXXII) einen Körper darstellt, der leicht in Einzelmoleküle von (XXXIII) zerfällt.

Messner [4]) hat in einer sehr schönen Arbeit gezeigt, daß aus(XXXII) beim Kochen mit Erdalkali-Eisen-(2)-Cyaniden die braunen wasserfrei krystallisierenden Verbindungen (XXXIV) entstehen

XXXIV Ca, Sr, Ba $[CuFeCy_6]$; $[Cu(NH_3)_4] + H_2O$,

was beweist, daß erstens die beiden Kupferatome im Ausgangskörper nicht gleichartig gebunden sein können, und daß zweitens zum komplexen Anion keine Aquo-Moleküle gehören. Die entsprechenden Alkalisalze enthalten im

[1]) Ramberg, Ann. d. Phys. 73, 107 (1848).
[2]) Wyrouboff, A. ch. (5) 8, 453 (1876).
[3]) Hilger, Tamba. C. 1899, II, 717.
[4]) Z. a. Ch. 8, 368 (1895).

Digitized by Google

Gegensatz zu den Literaturangaben Krystallwasser und zwar: $Na_2 + 4H_2O$; $K_2 + 2H_2O$; $Mg + 13H_2O$. XXXV $[Cu(NH_3)_4]_2[FeCy_6]$.

Mit verdünntem Ammoniak entsteht aus (XXXII) oder direkt aus ammoniakalischer Kupfersulfatlösung und Eisen-(2)-Cyankalium, die braune in mikroskopischen Nädelchen krystallisierende Verbindung[1]) $Cu_2FeCy_6 + 4NH_3 + H_2O$, die ersichtlich das Tetrammin-Kupfer-(2)-Salz desselben Anions ist (XXXIV rechts).

Durch gasförmiges oder sehr konzentriertes wäßriges Ammoniak wird das zweikernige Anion aufgespalten und es entsteht (XXXV) (Messner, a. a. O., S. 390). Dieser Körper ist nicht braun, wie die bisher besprochenen, sondern tiefgrün, wie das für ein aus blauen und gelben Ionen gebildetes Salz zu erwarten ist.

In saurer Lösung, bei der Einwirkung von überschüssiger Eisen-(2)-cyanwasserstoffsäure auf Kupfersulfatlösung entsteht, wie Erich Müller, Wegelin und Kellerhoff[2]) gefunden haben, die Verbindung (XXXVI)

XXXVI $\overset{II}{Cu_3}\overset{II}{Fe_2}Cy_{12}H_2$.

Dieser komplizierte Komplex, der in der Chemie der Zink-Eisen-(2)-Cyanide von größter Bedeutung ist, wird weiter unten besprochen werden (S. 90).

In den Formeln (XXXIII und XXXIV) wird eine Wanderung von zwei Cyanresten vom Eisen weg zum Kupfer angenommen. Diese Annahme ist unerläßlich, wenn man nicht alle stereochemischen Überlegungen einfach außer acht lassen will. Der eine von uns hat vor kurzem bewiesen, daß im Gegensatz zu früheren Annahmen, die auf Werner selbst zurückgehen, die vier Liganden um das Knpfer-(2)[3]), Platin-(2) und Nickel-(2)-Atom[4]) tetraedrisch gelagert sind.

Da dasselbe für zahlreiche Metalloide längst bewiesen

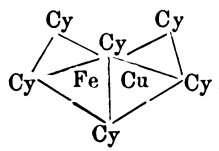
---

[1]) Bunsen, A. **16**, 159 (1835).
[2]) J. pr. **86**, 82 (1912).
[3]) H. Reihlen, Z. a. Ch. **151**, 71 (1926).
[4]) Reihlen und Nestle, A. **447**, 211; **448**, 312 (1926).

Digitized by Google

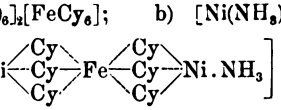
ist und außerdem K. Lindner und Mann und Pope laut freundlicher Privatmitteilungen in nächster Zeit zeigen werden, daß sich die tetraedrische Lagerung der Liganden auch für zahlreiche andere Metalle beweisen läßt, kann kaum bezweifelt werden, daß es sich hier um eine allgemein gültige Regel handelt.

Ein unmittelbarer Beweis für die Wanderung der Cyangruppen innerhalb derartiger Komplexe wird S. 98 gegeben und außerdem in einer gesonderten Veröffentlichung durch neue Versuche belegt werden. Wir müssen das Resultat hier vorwegnehmen und sagen: der Komplex (XXXIII) besteht, stereochemisch betrachtet, aus zwei Tetraedern, die eine Kante gemeinsam haben



Die Aufklärung der Ammoniakate des Ni_2FeCy_6 wird dadurch etwas erschwert, daß das Ni(2) gegen Ammoniak koordinativ vier- und sechswertig auftreten kann. Wir waren deshalb zunächst geneigt, die drei Ammoniakate mit 12, 8 und 2 Mol Ammoniak als (XXXVII) aufzufassen:

XXXVII a) $[Ni(NH_3)_6]_2[FeCy_6]$; b) $[Ni(NH_3)_4]_2[FeCy_6]$;

c) 

Indessen ergab das Verhalten des Nickel-Eisen-(2)-cyanids gegen Äthylendiamin, daß das Nickel in diesen Körpern stets koordinativ sechswertig auftritt. Das Äthylendiamin(en) bildet mit Nickelsalzen zwei komplexe Kationen, die sich in Farbe und Beständigkeit sehr ähnlich sind, $Ni\,en_2$ und $Ni\,en_3$. Sind also in (XXXVIIa und b) die 12 bzw. 8 Ammoniakmoleküle kationisch gebunden, so mußten auch die entsprechenden „en"-Verbindungen aus Nickel-Eisen-(2)-cyanid und „en" darstellbar sein und ähnliche Eigenschaften haben.

Digitized by Google

Das ist aber nicht der Fall. Mischt man 10 ccm $^1/_2$ mol Na_4FeCy_6 und 10 ccm mol $NiSO_4$, so müssen 29 bis 30 ccm 1,35 mol en-Lösung, entsprechend $^4/_{100}$ Mol „en" zugegeben werden, um den Niederschlag in Lösung zu bringen. Aus dieser Lösung krystallisiert die tri-en-Verbindung (XXXVIII) in großen violettroten Krystallen aus. Die Mutterlauge ist dann $^1/_5$ molar in bezug auf freies en.

XXVIII $[FeCy_6][Ni\ en_3]_2 + 5H_2O$.

Ber. Fe 7,16	Ni 15,05	N 32,32	H_2O 11,55
Gef. „ 7,46	„ 14,91	„ 32,40	„ 11,56.

Verwendet man weniger „en", so entsteht nicht etwa die entsprechende di-en-Verbindung, sondern ein unlöslicher weißer amorpher Körper, den wir nicht rein dargestellt haben. Er enthält nur wenig „en". Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Nickel hier offenbar koordinativ nur sechswertig auftritt, wie dies nach der Ephraimschen Regel: großes Anion, großes Kation, von vornherein wahrscheinlicher war.

Die wäßrige Lösung des Salzes ist nur wenig haltbar, sie zersetzt sich unter Abscheidung des schon besprochenen weißen Niederschlags.

Mit zunehmender Verdünnung nimmt diese Zersetzung rasch zu, wie die Werte des Leitvermögens beweisen.

Die Lösung nimmt dabei stark alkalische Reaktion an, weil das „en" aus dem Komplex auswandert.

Diese „en"-Abspaltung wäre ganz unverständlich, wenn man in Lösung oder im Bodenkörper Nickelionen annehmen wollte.

V	32	120	240	480	960	1920
$\lambda_{mol\ 25^0}$	78,1	111,3	133,1	160,3	187,7	227,7.

Daraus ergeben sich für die nickelhaltigen Verbindungen des Eisen-(2)-cyanwasserstoffs folgende Formeln:

XXXIX $[Ni(NH_3)_6]_2[FeCy_6] + 9H_2O$.

XL $[Ni(NH_3)_6][Cy_2Ni(NH_3)_2Cy_2FeCy_2] + 4H_2O$.

XLI $[Ni(H_2O)_6][Cy_2Ni(NH_3)_2Cy_2FeCy_2] + 3H_2O$.

XLII $K_2[Cy_2Ni(H_2O)_2Cy_2FeCy_2] + H_2O$.

XLIII $[Ni(H_2O)_6][Cy_2Ni(H_2O)_2Cy_2FeCy_2] + 3H_2O$.

Digitized by Google

Die ersten drei Körper hat Gintl[1]) entdeckt. (XXXIX) entsteht, wenn man eine ziemlich stark ammoniakalische Nickelsalzlösung mit Eisen-(2)-cyankalium fällt, in prächtigen, hellviolettroten Nädelchen. Durch thermischen Abbau entstehen daraus (XL) und (XLI). Das Kaliumsalz (XLII) beschreibt Wyrouboff, a. a. O., S. 478. Die Analyse ist nicht ganz befriedigend, was bei der besonders unerfreulich schleimigen Natur dieses Körpers verständlich ist. Das entsprechende Cäsium- oder Kalium–Cäsiumsalz entsteht jedoch in reiner Form als Bodenkörper, wenn man Nickelsalze in Gegenwart von Cäsiumsalzen mit Eisen-(2)-cyankalium potentiometrisch titriert.[2])

Auf demselben Weg erhielten die Genannten bei der Titration mit Natrium–Eisen-(2)-cyanid (XLIV)

XLIV $Na_2Ni_3Fe_2Cy_{12}$,

analog der Kupfer-(2)-Verbindung (XXXVI) und der Zinkverbindung (LII).

Die Existenz zweier verschiedener Nickel–Eisen–Cyananionen erklärt zwanglos, warum das alkalifreie „Nickelferrocyanid" in zwei in Farbe und Wassergehalt verschiedenen Formen auftritt (Wyrouboff).

Der in der Hitze entstehenden, beständigen, grünen Form schreiben wir das einfachere Anion (XLIII) zu, während wir die braune, wasserreichere, in der Kälte entstehende Verbindung als das Nickelsalz von (XLIV) auffassen.

Bei den *Zink-ferro-cyaniden* lassen sich die inneren Zusammenhänge besonders schön zeigen, obwohl stöchiometrisch betrachtet, die Verhältnisse gerade hier recht kompliziert liegen und zahlreiche Widersprüche in der Literatur bestehen. Letztere kommen im wesentlichen daher, daß einige der in Frage kommenden Körper ihre Zusammensetzung ändern, wenn sie längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung bleiben.[3])

Als völlig gesichert sind folgende Resultate zu be-

[1]) J. 1868, 304.
[2]) W. D. Treadwell und Chervet, Helv. Chim. Ac. **6**, 559 (1923).
[3]) Miller und Danziger, Am. Soc. **24**, 823 (1902).

Digitized by Google

trachten: Nach W. D. Treadwell und Chervet, a. a. O., ist bei der potentiometrischen Titration von Zinksalzen der Umschlagspunkt und damit die Zusammensetzung des ausgefällten Eisen-(2)-cyan-zink-alkalisalzes in höchst merkwürdiger Weise abhängig von der Art des Alkalimetalls, das sich in der Lösung befindet und zwar tritt um so mehr Alkali in den Bodenkörper ein, je größer das Atomvolumen des angewandten Alkalimetalls ist. Die kleine Tabelle gibt die Verhältnisse wieder:

	Alkali	Bodenkörper
XLV	H und Na:	Zn_2FeCy_6,
XLVI	K und Rb:	$K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$,
XLVII	Cs:	$Cs_2ZnFeCy_6$.

(XLV) wurde in Substanz schon von Wyrouboff untersucht, es enthält vier Mol Krystallwasser. Beim Behandeln mit mäßig konzentriertem Ammoniak werden drei oder vier Wasser durch Ammoniak ersetzt, der gleiche Körper entsteht auch (Bunsen, a. a. O.) wenn man ammoniakalische Zinksalzlösung mit Kalium–Eisen-(2)-cyanid fällt. Da das Zink mit größter Leichtigkeit das Hexamminzinkion bildet, muß man die Formel offenbar verdoppeln und erhält so (XLVIII)

XLVIII $[Zn(NH_3)_6][Zn_3Fe_2Cy_{12}] + 2H_2O$.

Mit andern Worten, (XLV) liegt das gleiche Anion zugrunde wie (XLVI) und nicht, wie man ohne Berücksichtigung des Ammoniakats meinen möchte, wie (XLVII).

Die Kaliumverbindung (XLVI) ist vielfach untersucht worden. Sie entsteht stets, wenn Kalium–Eisen-(2)-cyanid auf überschüssiges Zinksalz in neutraler oder saurer Lösung einwirkt. Kein noch so großer Zinküberschuß führt zur Bildung von (XLV). Wyrouboff fand, daß der Körper sechs Mol Wasser enthält. Miller und Mathews[1]) schreiben merkwürdigerweise, der Körper sei frei von Krystallwasser, obwohl sie selbst fanden, daß er beim Trocknen bei 100° 9,37 Proc. Wasser abgibt, was ganz genau $4H_2O$ entspricht.

[1]) Am. Soc. **19**, 550 (1897).

Digitized by Google

Das so getrocknete Salz ist dann laut Gesamtanalyse wasserfrei. Tatsächlich[1]) enthält das vorsichtig getrocknete Salz $16H_2O$, von denen 12 leicht und vier schwer flüchtig sind.

Bemerkenswert ist noch, daß die Genannten den Körper als molekulares Gemenge von $Zn_2[FeCy_6]$ und $K_2Zn[FeCy_6]$ betrachteten und einen vergeblichen Versuch zur mechanischen Trennung auf Grund verschiedener Sedimentiergeschwindigkeit machten. Das negative Ergebnis steht in Übereinstimmung mit unserer Auffassung, daß es sich hier um ein chemisches Individuum handelt.

Läßt man einen Überschuß von Eisen-(2) cyankalium auf Zinksalze einwirken, so entsteht ein schleimiger Niederschlag von höchst komplizierter Zusammensetzung, den man ohne weiteres als Gemisch ansehen würde, wenn nicht seine Zusammensetzung unabhängig von der Größe des Überschusses wäre. Die Analysen (M. u. M., a. a. O.) ergeben $Fe:Zn = 1:1{,}3997 = 5:7$.

Das entspricht der Formel (XLIX)

XLIX $K_6Zn_7(FeCy_6)_5$. L $K_8Zn_2Fe_5Cy_{30}$.

Dieser Körper ist das stabile Endprodukt der Umsetzung, denn die Genannten analysierten die Körper erst nach vielmonatlichem Stehen unter der Mutterlauge.

Die unter denselben Bedingungen primär entstehende Fällung hat nach Knauth (Diss., a. a. O.) die Zusammensetzung (L), die, wenn nur der Überschuß an Eisen-(2) cyankalium groß genug ist, von der Zusammensetzung der Mutterlauge unabhängig ist.

Er schließt daraus mit Recht auf ein chemisches Individuum.

Es erscheint zunächst etwas phantastisch, für derartig komplizierte Körper Strukturformeln aufstellen zu wollen, die das Gemeinsame der ganzen Körperklasse zum Ausdruck bringen. Dennoch ist das in einfacher Weise möglich. Wir gehen davon aus, daß alle diese Körper rein weiß sind, also offenbar keine gelben $[FeCy_6]^{II}$-Ionen enthalten. Da ferner

[1]) Eigene Feststellung.

Digitized by Google

Fe:Zn nie >1 ist, betrachten wir als Stammkörper wieder das zweikernige Anion (LI)

LI $[Cy_2ZnCy_2FeCy_2]''$, abgekürzt: $[ZnFeCy_6]''$

und als deren normales Cäsiumsalz die Verbindung (XLVII). Sein einfaches Zinksalz ist nicht beständig, vielmehr „polymerisieren" zwei solche Moleküle sofort zu dem fünfkernigen Anion (LII)

LII $[Cy_2ZnCy_2FeCy_2|Zn|Cy_2FeCy_2ZnCy_2]Zn$,

abgekürzt: $[(ZnFeCy_6)\equiv Zn\equiv(Cy_6FeZn)]X_2$,

dessen Zink-, Kalium-, Rubidium- und Hexamminzinksalz die Verbindungen (XLV), (XLVI) und (XLVIII) sind. Zwei Moleküle dieses Kaliumsalzes können sich an 1 Mol. Eisen-(2)-cyankalium anlagern, wenn letzteres im Überschuß vorhanden ist, und es entsteht so die komplizierte Verbindung (L), deren symmetrische Strukturformel (LIII) vom Standpunkt der Wernerschen Theorie aus gesehen, durchaus einleuchtend ist.

LIII $$\left[\begin{matrix}(ZnFeCy_6)\\(ZnFeCy_6)\end{matrix}\right\rangle Zn=(Cy_2\overset{Cy}{\underset{Cy}{Fe}}Cy_2)=Zn\left\langle\begin{matrix}(Cy_6FeZn)\\(Cy_6FeZn)\end{matrix}\right]K_8.$$

Diese Verbindung reagiert mit dem überschüssigen Eisen-(2)-Kaliumcyanid unter Bildung von $K_2ZnFeCy_6$ und lagert sich langsam in (XLIX) um. Dieser Körper entspricht vollkommen dem unlöslichen Turnbullsblau (LV), dessen auf S. 105 entwickelte Formel (LV) wir hier vorwegnehmen.

LIV $$\left[\begin{matrix}(ZnFeCy_6)\\(ZnFeCy_6)\end{matrix}\right\rangle Zn=(ZnFeCy_6)=Zn\left\langle\begin{matrix}(Cy_6FeZn)\\(Cy_6FeZn)\end{matrix}\right]K_8.$$

LV $$\left[\begin{matrix}(FeFeCy_6)^{III}\\(FeFeCy_6)^{III}\end{matrix}\right\rangle Fe=(FeFeCy_6)^{III}=Fe\left\langle\begin{matrix}(Cy_6FeFe)^{III}\\(Cy_6FeFe)^{III}\end{matrix}\right]K.$$

Man muß sich nur zwei Eisen-(2)- und sämtliche Eisen-(3)-Atome koordinativ durch Zinkatom ersetzt denken und natürlich als Kationen die gleiche Anzahl Kaliumionen hinzufügen. Als Strukturformel ergibt sich damit (LIV), die am Schluß der Arbeit noch mehr erläutert wird. Das Material ließe sich noch beträchtlich vergrößern; wir wollen

Digitized by Google

an dieser Stelle jedoch nur noch einen Fall behandeln, um zu zeigen, daß die Bildung solcher gemischter mehrkerniger Cyanverbindungen von der Anwesenheit von Eisen oder eisenähnlicher Metalle unabhängig und eine allen Cyano-Schwermetallverbindungen gemeinsame Erscheinung ist.

Die *Kupfer-(1)-Kupfer-(2)-cyanoverbindungen*, die bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf ammoniakalische Kupfer-(2)-sulfatlösung entstehen und die in der qualitativen Analyse bei der Kupfer-Cadmiumtrennung eine gewisse Rolle spielen, sind sehr genau untersucht.

F. P. Treadwell und v. Griesewald[1]) haben die Angaben der älteren Literatur kritisch geprüft und eine Reihe hierhergehöriger neuer Verbindungen dargestellt. Sie formulieren in der Weise, daß sie die Körper als einfache Kupfer-(2)-Salze komplexer Amincyano-Kupfer-(1)-Säuren, z. B. (LVI) und (LVII) schreiben.

LVI $[\overset{I}{Cu_2}Cy_4(NH_3)_4]Cu$, LVII $[Cu_2Cy_4(NH_3)_4]Cu$,

LVIII $[Cu_2Cy_4][Cu(NH_3)_4]$, blau LIX $[Cu_2Cy_4][Cu(NH_3)_3]$. grün

Benrath und Schröder[2]), die 20 Jahre später diese Verhältnisse nochmals untersucht und neues Material beigebracht haben, formulieren dieselben Körper als (LVIII) und (LIX). Formel (LVIII) ist zweifellos richtig, dagegen ist das Kation $[Cu(NH_3)_3]$ in (LIX) ad hoc konstruiert und unbefriedigend.

Wir gehen von dem Grundsatz aus, daß Kupfer-(2)-Ionen in wäßriger ammoniakalischer Lösung stets in $[Cu(NH_3)_4]$-Ionen übergehen und stellen unsere Formeln (links) denen von Benrath und Schröder (rechts) gegenüber.

LX $[(NH_3Cy\overset{I}{Cu_2}Cy_2)_2 \vdots\vdots \overset{II}{Cu}]$ braun, unlöslich. $[\overset{I}{Cu_2}Cy_3NH_3]_2\overset{II}{Cu}$

LXI $[(NH_3Cy\overset{I}{Cu_2}Cy_2)_2 \vdots\vdots \overset{II}{Cu}(NH_3)_2]$ violett, unlöslich. $[\overset{I}{Cu_2}Cy_3NH_3]_2\ [\overset{II}{Cu}(NH_3)_2$

---

[1]) Z. a. Ch. 39, 84 (1904), siehe dort auch vollständiges Literaturverzeichnis.

[2]) Z. a. Ch. 135, 205 (1924).

Digitized by Google

LXII $[(NH_3Cy\overset{I}{C}uCy_2)_2]\,[Cu(NH_3)_4]$ ebenso blau, löslich in NH_3, gibt sehr leicht NH_3 ab,

LXIII $[(Cy_2\overset{I}{C}u_2Cy_2)_2 \vdots\vdots \overset{II}{C}u(NH_3)_2]\,[Cu(CH_3)_4$ $[\overset{I}{C}u_2Cy_4]\,[\overset{II}{C}u(NH_3)_3]$
blaugrün, sehr beständig.

LXIV $[\overset{I}{C}y_2\overset{II}{C}u_2Cy_2]\,[Cu(NH_3)_4]$ ebenso
rein blau, sehr unbeständig,

LXV $[\overset{I}{C}y_2\overset{II}{C}u_2Cy_2(NH_3)_2]\,[Cu(NH_3)_4]$ $[\overset{I}{C}y_2\overset{II}{C}u_2Cy_2]\,[Cu(NH_3)_6]$
rein blau, unbeständig.

Das dem Körper (LXV) unserer Ansicht nach zugrunde liegende Anion ist auch in Form seines Ammoniumsalzes bekannt[1]) (LXVI).

LXVI $[\overset{I}{C}u_2Cy_4(NH_3)_2](NH_4)_2 + 4\,H_2O.$

Wir geben deshalb unserer Formel vor der von Benrath und Schröder den Vorzug, obwohl auch letztere mit der Wernerschen Theorie nicht in Widerspruch steht.

Charakteristisch ist, daß alle Körper mit anionisch gebundenem Cu(2) beständig sind, während die anderen durch Ammoniakabgabe von selbst in solche übergehen. Diese Unbeständigkeit der sonst so beständigen Kupfer-(2)-Ammoniakate ist nach der Formulierung von Benrath und Schröder nicht zu verstehen.

Das Material, das wir hier zusammengestellt haben, ist groß und die Beweisführung, die sich auf die Ammoniakaufnahme, das Leitvermögen und die Farbe der Körper stützt, so einfach und zwingend, daß an der Tatsache nicht mehr zu zweifeln ist, daß hier komplizierte mehrkernige Komplexe, nicht einfache Salze vorliegen.

Wie aber kommen diese Körper zustande?

Bisher galt es als selbstverständlich, daß etwa die Bildung des Ferrocyankupfers auf der Ionenreaktion (LXVII) beruhe:

---

[1]) Fleurent, C. r. 116, 1090 (1893). $K_2[\overset{I}{C}u_2Cy_4]$ nimmt dagegen kein NH_3 auf. Treadwell, Z. a. Ch. 39, 88 (1904).

Digitized by Google

LXVII $[FeCy_6]K_4 + 2\,CuSO_4 = 2\,K_2SO_4 + [FeCy_6]CuCu$
$\longrightarrow$ (LXVIII) $[FeCy_6Cu]Cu$.

Die Bildung des zweikernigen Komplexes (XXXIII) könnte zwanglos als Folge einer sekundären intramolekularen Umlagerung im Sinne der Gleichung (LXVIII) gedeutet werden.

Die Bildung der komplizierten Komplexe, die den Rest $[FeCy_6]$ mehrmals im Komplex enthalten, wie (XLVIII) und (LIV), läßt sich jedoch auf diesem Weg nicht erklären. Hier muß der Reaktionsmechanismus ein ganz anderer sein.

Statt nach (LXVII) kann die Reaktion auch so verlaufen, daß aus $[FeCy_6]K_4 + CuSO_4$ zunächst durch Anlagerung (LXIX) und dann erst (LXX) und (LXXI) entsteht.

(LXIX) $\longrightarrow [SO_4CuCy_6Fe]K_4 \longrightarrow$ (LXX) $[CuCy_6Fe]K_2 + K_2SO_4$

$[CuCy_6Fe]K_2 + CuSO_4 \longrightarrow$ (LXXI) $[CuCy_6Fe]Cu + K_2SO_4$.

Mit Worten: es kann primär eine Anlagerung und erst sekundär eine Abspaltung von Kaliumsulfat stattfinden.

Der Beweis für diesen Reaktionsverlauf läßt sich auf zweierlei Weise führen, einmal kann man versuchen, Zwischenprodukte vom Typus (LXIX) zu fassen, oder man kann zeigen, daß zwar die Bildung von (LXX), aber nicht von (LXXI) auch dann eintritt, wenn man das Kupfersulfat durch ein nicht in Kupferionen zerfallendes, beständiges Kupferkomplexsalz in Reaktion bringt. Beides ist in speziellen Fällen möglich.

Messner hat in der schon erwähnten Untersuchung gezeigt, daß man krystallisierte Kupfer-(1)-Alkali-Eisen-(2)-cyanide erhält, wenn man siedende Lösungen von $(CuCy_3)K_2$ und Eisen-(2)-cyankali vereinigt und rasch filtriert. Er faßt sie als gemischte Alkali-Kupfer-(1)-Salze (LXXII) auf.

Eine Ionenreaktion kann hier sicher nicht vorliegen, denn die Kupfer-(1)-Alkali-cyanide sind die beständigsten Komplexsalze, die man überhaupt kennt. Ebenso unmöglich ist es, daß die entstandene Verbindung in Kupfer-(1)-Ionen dissoziiert, denn diese müßten mit dem bei der Umsetzung freiwerdenden Cyankalium wieder rückwärts unter

Digitized by Google

Bildung von $K_2(CuCy_3)$ reagieren. Auch wäre dann durchaus nicht einzusehen, warum die Reaktion trotz Anwendung eines Überschusses von Kupfer nicht zu der Verbindung LXXIII) führt.

LXXII $[FeCy_6]Cu_2K_2$, LXXIII $(FeCy_6)Cu_4$.

Es gibt nur eine Möglichkeit, diese Reaktion zu erklären:

Zunächst entsteht aus den beiden Salzen eine Anlagerungsverbindung (LXXIV)

LXXIV

$$[FeCy_6]K_4 + 2[CuCy_3]K_2 \longrightarrow \left[\begin{matrix} Cy & & Cy & & Cy & & Cy \\ Cy & Cu & Cy & Fe & Cy & Cu & Cy \\ Cy & & Cy & & Cy & & Cy \end{matrix}\right] K_8,$$

in der das Cu (1) koordinativ vierwertig ist, wie in $[CuCy_4]K_3$, und mit je einer Brückenbindung an das $FeCy_6$ gebunden ist.

Darauf werden sechs KCy abgespalten, das Cu (1) wird koordinativ dreiwertig, wie in $[Cu_2Cy_4]K_2$ (siehe XIV, S. 79) und durch je drei Brückenbindungen an das $FeCy_6$ gebunden (LXXV).

LXXV $\left[Cu\begin{matrix} Cy \\ Cy \\ Cy \end{matrix} Fe\begin{matrix} Cy \\ Cy \\ Cy \end{matrix} Cu\right]K_2.7H_2O$; $Na_2.8H_2O$; $Mg.5H_2O$.[1])

Der Körper ist das Di-Kaliumsalz der Hexacyano-di-Kupfer-(1)-Eisen-(2)-Säure.

Dieser Körper (LXXV) ist stereochemisch von hohem Interesse, weil das Kupferatom hier unmöglich in einer Ebene mit den drei koordinierten Cyanresten liegen kann.

Es muß, da die sechs Cyanreste sich in „dichtester Kugelpackung" um das Eisen-(2)-Atom befinden, vielmehr in der Spitze eines Tetraeders liegen, dessen Ecken an der Grundfläche durch die Cyanreste besetzt sind. Der Molekülbau ist offenbar vollkommen analog dem der Hexa-acetato-dihydroxo-tri-ferribase (LXXVI)

LXXVI $[HO—Fe\,ac_3Fe\,ac_3Fe—OH]$.

[1]) Wir führen die Messnerschen Salze einzeln auf, weil M. zwar den Wassergehalt angeführt, aber nicht berechnet hat, so daß sie in der Literatur fälschlich als wasserfrei laufen. Dasselbe gilt für die Salze von Straus (siehe S. 97).

Digitized by Google

den der eine von uns[1]) vor Jahren aufgeklärt hat. Man braucht nur Fe—OH durch Cu ersetzt zu denken.

Unsere Formel, die im Gegensatz zu der von Messner besagt, daß die Cyanreste ebenso zum Kupfer wie zum Eisen gehören, läßt sich auf dem Weg der Synthese beweisen. Derselbe Körper entsteht nämlich nach P. Straus[2]) nicht nur aus Eisen-(2)-cyankalium und Kupfer-(1)-Verbindung, sondern auch umgekehrt aus Kupfer-(1)-cyankalium und Eisen-(2)-sulfat.

Das hypothetische Zwischenprodukt (LXXIV) läßt sich freilich nicht fassen, immerhin spricht rein experimentell folgendes für seine Existenz:

Das Endprodukt (LXXV) der Reaktion ist schwer löslich, trotzdem fällt es aus dem heißen Reaktionsgemisch nur verhältnismäßig langsam und gut krystallin aus. Dieser auffällige Umstand erklärt sich zwanglos, wenn wir annehmen, daß das Filtrat zunächst nicht Verbindung (LXXV), sondern das Zwischenprodukt (LXXIV) enthält. Bei der Darstellung nach Straus kann natürlich dieses Zwischenprodukt nicht entstehen und tatsächlich fällt hier die Verbindung sofort aus.

Analog stellte Straus aus $X_2[CuCy_3 . H_2O]$ und Mangan-(2)-acetat bzw. Kupfer-(2)-sulfat folgende durchweg farblose wohlkrystallisierte Salze dar (LXXVII) und (LXXVIII), (vgl. Anm. 1, S. 96).

LXXVII $[\overset{I}{Cu_2}Cy_6\overset{II}{Mn}]K_2 . 5H_2O$; $Na_2 . 5H_2O$; $(NH_4)_2 . xH_2O$,

LXXVIII $[\overset{I}{Cu_3}Cy_6\overset{II}{Cu}]K_2 . 4H_2O$,

LXXIX $\left[\left(Ag\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right)_3 \diagdown\!\!\diagup Fe\right]K$.

Aus überschüssigem Silber-kaliumcyanid und Eisen-(2)-sulfat erhielten wir die Verbindung KAg_3FeCy_6 in kleinen farblosen Krystallen.

Ihr kommt zweifellos die Formel (LXXIX) zu. Mit dieser Formel steht in bester Übereinstimmung, daß man

[1]) Reihlen, Z. a. Ch. **114**, 65 (1920).
[2]) Straus, Z. a. Ch. **9**, 6 (1895).

Digitized by Google

aus ammoniakalischer Silbernitratlösung mit Eisen-(2)-cyankalium nicht etwa (LXXX), sondern (LXXXI) erhält.

LXXX $[FeCy_6][Ag(NH_3)_2]_4$, LXXXI $[Ag_3Cy_6Fe][Ag(NH_3)_2] + H_2O$.

Wie bei der Silberverbindung (XXXI) der Iridium-(3)-hexacyanosäure (siehe S. 84), ist das Silber hier koordinativ zweiwertig. Das anionische Silber ist hier sehr fest gebunden, denn selbst mittelst eines enormen Überschusses von konz. Ammoniak erhielten wir nicht (LXXX), sondern (LXXXII), das unter Ammoniakabgabe sehr leicht in (LXXXI) übergeht.

LXXXII $[Ag_2FeCy_6][Ag(NH_4)_3]_2 + H_2O$.

Ob das anionische Silber hier koordinativ zweiwertig geblieben oder dreiwertig geworden ist, wie das Kupfer (1) in den Salzen von Messner (LXXV), läßt sich nicht entscheiden. Ich vermute das letztere.

Von ganz besonderem Interesse ist die blaue Verbindung, die Straus aus Mangan-(3)-cyankalium und Eisen-(2)-salz erhielt. Sie hat die Zusammensetzung (LXXXIII)

LXXXIII $\overset{II}{Fe_3}\overset{III}{Mn_2}Cy_{12}$,

könnte somit sehr wohl das Eisen-(2)-Salz der Mangan-(3)-hexacyanosäure sein.

Beim Zersetzen mit Soda erhält man aber nicht die Mangan-(3)-cyanosäure zurück, vielmehr fällt das gesamte Mangan und ein Teil des Eisens aus, während Eisen-(2)-hexacyano-Ionen in Lösung gehen.

Die Cyangruppen sind also vom Mn(3)- zum Fe(2)-Atom gewandert, genau wie dies nach unserer Auffassung beim Turnbullsblau der Fall ist. Die theoretische Bedeutung des Strausschen Versuchs liegt in seiner Eindeutigkeit.

Während beim Turnbullsblau der Einwand, es sei nicht das Cyan vom Eisen-(3)- zum Eisen-(2)-Atom, sondern nur ein Elektron vom Eisen-(2)- zum Eisen-(3)-Atom gewandert, nicht direkt widerlegbar ist, kann keine Theorie bestreiten, daß bei der Einwirkung von Eisen-(2)-Salz auf Mangan-(3)-hexacyanid das Cyan selbst zum Eisen-(2) gewandert ist. Dieser Tatsache wird die Formulierung als

Digitized by Google

Eisen-(2)-Salz der Hexacyano-diaquo-Eisen-(2)-Mangan-(3)-Säure (LXXXIV) entsprechend einem alkalifreien unlöslichen Turnbullsblau (LXXXV) gerecht.

$$\text{LXXXIV}\quad \overset{II}{Fe}[(H_2O)_2\overset{II}{Cy_2}\overset{III}{Mn}\overset{II}{Cy_2}Fe\overset{II}{Cy_2}]_2,$$

$$\text{LXXXV}\quad \overset{II}{Fe}[(H_2O)_2\overset{II}{Cy_2}\overset{III}{Fe}\overset{II}{Cy_2}Fe\overset{II}{Cy_2}]_2.$$

Die der Formel (LXXXIV) zugeteilten zweimal $2H_2O$ sind analytisch nicht direkt bestimmbar, weil der Körper sich auch bei vorsichtigstem Trocknen zersetzt, wobei genau 4 Cy-Gruppen abgespalten werden.

Da das Mn(3)-Kaliumcyanid ähnlich wie die entsprechende Co(3)-Verbindung viel beständiger ist als die Mn(2)- bzw. Co(2)-Verbindung, ist es nicht wahrscheinlich, daß es sich hier um eine Oxydation des Cy-Ions zum Dicyan auf Kosten des Mn(3) handelt.

Viel wahrscheinlicher ist es, daß hier eine Hydrolyse eingetreten ist.

$$Fe[(H_2O)_2Cy_2MnCy_2FeCy_2]_2 = 4\,HCy + Fe[(H_2O)_2MnCy_2FeCy_2]_2.$$

Die Zuteilung zweier Aquomoleküle zum Anion, durch die das Mn(3) koordinativ sechswertig wird, ist also berechtigt.

Straus selbst hat die wichtigsten der hier wiedergegebenen Beziehungen wohl gesehen, ist aber einer tiefergehenden Überlegung geradezu ausgewichen, indem er sagt: Formel (I) und (II) (S. 76) für Berliner- und Turnbullsblau „dürften letzten Endes auf dasselbe herauskommen". Tatsächlich beweisen seine Versuche ganz eindeutig, daß beide Formeln falsch sind und durch Formel (IV, S. 77) ersetzt werden müssen.

Ausschlaggebend für die Möglichkeit, das Zwischenprodukt zu fassen, ist die Erfüllung folgender 3 Bedingungen:

Erstens dürfen — nach Dimroth — die Komponenten in ihrer Löslichkeit nicht allzu verschieden sein, und zweitens dürfen die Säurereste an das Metallatom nicht ionogen gebunden sein, weil sonst die Umwandlungsgeschwindigkeit in das stabile Endprodukt zu groß wird. Drittens müssen die Ionenradien der beiden Metallarten ähnlich groß sein.

Die beiden ersten Bedingungen sind erfüllt, wenn man auf Eisen-(2)-cyankalium oder irgendein anderes leicht

Digitized by Google

lösliches komplexes Cyanosalz Quecksilber-(2)-cyanid ein wirken läßt.

Ob auch die dritte Bedingung erfüllt sein wird, läßt sich heute noch nicht mit der wünschenswerten Sicherheit voraussagen. Immerhin kann man aber erwarten, daß, wenn etwa das Eisen-(2) in seiner Größe dazu geeignet ist, solche Verbindung zu bilden, das Co (2), Ni (2), Pd (2) und Pt (2) ebenfalls geeignet sein werden, während die gleichen Elemente in anderer Wertigkeitsstufe — je höher die positive Ladung, desto kleiner die Elektronenzahl und damit das Ionenvolumen — dazu ungeeignet sein werden.

Als wir die Literatur von diesem Gesichtspunkt aus durchsuchten, fanden wir unsere Überlegungen vollständig bestätigt.

Der erste derartige Körper (LXXXVI)

LXXXVI $K_4FeCy_6 . 3\,HgCy_2 . 4\,H_2O$

ist schon sehr lange bekannt[1]) und entsteht direkt aus den Komponenten.

Viel später wurde von D. Strömholm[2]) eine ganze Reihe derartiger Körper durch Ersatz des Kaliums durch andere Alkalimetalle und starke organische Basen dargestellt, von denen einige kein Krystallwasser enthalten.

Strömholm verwendet die rein empirische Schreibweise der Formel (LXXXVI), schreibt aber am Schluß seiner ersten Abhandlung:

„Zu einer symmetrischen Formel für den Typus $Me_4FeCy_6 . 3\,HgCy_2$ kann man leicht in der Weise kommen, daß je 2 Cyangruppen des Ferrocyanions 1 Molekül $HgCy_2$ addieren; das komplexe Anion $FeCy_6 . 3\,HgCy_2$ wäre dann $Fe[HgCy_4]_3$ zu schreiben; rings um das zentrale Fe-Atom wären dann je 2 Koordinationsplätze von einer 2 wertigen $HgCy_2$-Gruppe besetzt und ein vollkommen symmetrisches Gebilde würde bekommen werden."

Der eigentliche Gedanke deckt sich vollkommen mit

---

[1]) Kane, A. **35**, 357 (1840).

[2]) Z. a. Ch. **84**, 208 (1914); **90**, 370 (1915).

Digitized by Google

unseren Vorstellungen, nur der Schlußsatz ist unzutreffend. Ein derartiges Molekül, das man zweckmäßig — die [ ] bedeuten Trennung in Ionen — als (LXXXVII) schreibt

LXXXVII $\left[Fe\begin{pmatrix} Cy & & Cy \\ & Hg & \\ Cy & & Cy \end{pmatrix}_3\right]Me_4$, LXXXVIII $\left[Co\begin{pmatrix} HO \\ HO \end{pmatrix}Co(NH_3)_4\right)_3\right]X_6$

ist asymmetrisch wie das berühmte Hexolsalz (LXXXVIII) und muß, wie dieses, in seine optischen Antipoden spaltbar sein.

Strömholm[1]) konnte ferner einige derartige Verbindungen darstellen, die nur 2 Moleküle $HgCy_2$ enthalten (LXXXIX), ferner analoge Verbindungen, mit Nickel-(2)- und Platin-(2)-Cyanwasserstoff, (XC), (XCI) mit nur einem Mol $HgCy_2$.

LXXXIX $[Cy_2Fe(Cy_2HgCy_2)_2][(C_2H_5)_2H_2N]_4.2H_2O$; $[CH_3.H_2N]_4.4H_2O$,

XC $K_2[Cy_2NiCy_2HgCy_2]+2H_2O$, XCI $K_2[Cy_2PtCy_2HgCy_2]+2H_2O$.

Unsere theoretischen Überlegungen haben sich ferner insofern bestätigt, als Strömholms Versuche, die entsprechenden Körper mit Eisen-(3)-, Kobalt-(3)-, Chrom-(3)- und Molybdän-(4)-cyaniden herzustellen, fehlschlugen. Wir wenden uns nunmehr den Körpern vom Typus des sogenannten *Blausäurerückstandes* oder *Everitsalzes* zu.

Alle Hexa-cyano-mono-metallionen sind unbeständig gegen freie Wasserstoffionen, und die wohl am häufigsten angewandte Methode zur Darstellung freier Blausäure besteht darin, daß man Eisen-(2)-cyankalium mit verdünnter Schwefelsäure destilliert. Bekanntlich erhält man aber auf diese Weise nur genau die Hälfte des vorhandenen Cyans als Cyanwasserstoff, während die andere Hälfte in Form des krystallinen Blausäurerückstandes im Kolben zurückbleibt, der auch durch tagelanges Weitererhitzen nicht verändert wird.

Der Körper hat die Zusammensetzung $FeCy_3K$ und

[1]) Z. a. Ch. 108, 111 (1919); die formal ebenfalls mögliche Formel $K_2HgNiCy_6$; $PtCy_6$ kommt nicht in Frage, weil Ni (2) und Pt (2) gegen Cy stets koordinativ 4 wertig auftreten.

Digitized by Google

wird durch Lauge — auffallenderweise allerdings langsamer als das Berlinerblau — in Eisen-(2)-cyankalium und Eisen-(2)-hydroxyd zersetzt. Man nahm deshalb schon immer an, daß seine Formel zu verdoppeln und als (XCII) zu schreiben sei.

XCII $K_2Fe[FeCy_6]$, XCIII $K_2[Cy_2FeCy_2FeCy_2]$.

Damit wäre zwar die Zersetzung durch Alkali formal erklärt, aber schon der Umstand, daß diese Zersetzung und ebenso die Oxydation durch Luft oder Wasserstoffsuperoxyd nicht momentan wie eine Ionenreaktion, sondern ziemlich langsam verläuft, gibt zu denken. Ganz unerklärlich erscheint aber die außerordentliche Säurebeständigkeit.

Fassen wir den Körper aber als Kaliumsalz einer zweikernigen Hexa-cyano-di-eisen-(2)-säure (XCIII) auf, so verschwinden diese Widersprüche.

All die mehrkernigen Cyanosalze, die wir im vorhergehenden kennengelernt haben, bilden sich mit Vorliebe in saurer Lösung und werden, wenn überhaupt, erst durch konz., nicht aber durch verdünntes Ammoniak aufgespalten, sind also auch gegen Hydroxylionen in mäßiger Konzentration beständig, verhalten sich also ganz wie das Everitsalz.

Bei der Darstellung von Blausäure aus Eisen-(2)-cyankalium und verdünnter Schwefelsäure laufen demnach drei Reaktionen nebeneinander her (XCIV), (XCV), (XCVI).

XCIV $K_4[FeCy_6] + 3H_2SO_4 \longrightarrow 6HCN + 2K_2SO_4 + FeSO_4$

XCV $FeSO_4 + K_4[FeCy_6] \longrightarrow K_4[SO_4FeCy_2FeCy_4] \longrightarrow$

XCVI $\longrightarrow K_2[Fe_2Cy_6] + K_2SO_4$

und die Blausäureentwicklung ist beendet, wenn keine $[FeCy_6]$-Ionen mehr vorhanden sind.

Ganz analog gebaut sind die zahlreichen, von Eaton und Fittig[1]), Descamps[2]) und Straus[3]) untersuchten, unlöslichen grünen Verbindungen des 2 wertigen Mangans,

---

[1]) A. 145, 170 (1868). [2]) A. ch. [5] 24, 187 (1881).
[3]) Z. a. Ch. 9, 6 (1895).

Digitized by Google

die letzterer als (XCVII) auffaßt, während wir sie als Salze der *Hexa-cyano-di-mangan-(2)-säure* (mit koordinativ 4 wertigem Eisen und Mangan) (XCVIII) betrachten

XCVII $Me_2Mn[MnCy_6]$ XCVIII $Me_2[Cy_2MnCy_2MnCy_2]$,

was schon insofern vorzuziehen ist, als das Hexa-cyano-mangan-(2)-ion tief blauviolett, das Mangan-(2)-ion aber bekanntlich fast farblos ist, so daß ein Körper von der Formel (XCVII) nicht grün, sondern ebenfalls blauviolett sein sollte.

Die eigentümliche Verbindung $NaZnCy_3 + 2^1/_2\,H_2O$ [1]) rechnen wir in dieselbe Gruppe und formulieren als

$$Na_2[Cy_2ZnCy_2ZnCy_2] + 5\,H_2O$$

mit koordinativ 4 wertigem Zink.

Auch das gelbliche sogenannte unlösliche Ammonium–Eisen-(2)-cyanid [2]) mit der empirischen Zusammensetzung

$$\{2\,NH_4Cy,\ FeCy_2\},$$

das die *Beilsteinredaktion* als „vermutlich" (XCIX) betrachtet

XCIX $(NH_4)_4[FeCy_6] + Fe(NH_4)_2[FeCy_6]$,

kann unmöglich diese Formel mit ionogen gebundenem Eisen (2) haben, weil es aus stark ammoniakalischer Lösung entsteht. Ihr liegt zweifellos das Anion (C) zugrunde

C $[Cy_3FeCy_3FeCy_3FeCy_3](NH_4)_6$,

in dem alle 3 Fe-(2)-atome koordinativ 6 wertig am Cyanrest gebunden sind.

Das Berliner- und Turnbullsblau läßt sich nicht unmittelbar nach einer der bisher angewandten Methoden untersuchen, weil es nur als Kolloid in Lösung geht und weil die Ammoniakate des 2- und 3 wertigen Eisens viel zu unbeständig sind, um hier Verwendung zu finden.

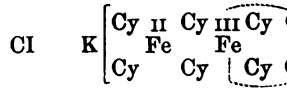
Wohl aber ist ein Analogieschluß berechtigt. Alle der feineren Untersuchung zugänglichen alkalihaltigen Schwer-

[1]) Rammelsberg, Berz. J. 18, 163 (1872).
[2]) Hand, Z. Ang. 18, 1104 (1905).

Digitized by Google

metallverbindungen des Eisen-(2)-cyanions haben sich als Alkalisalze mehrkerniger Cyanosäuren erwiesen, das gleiche wird also auch bei den übrigen analog gebauten Verbindungen der Fall sein.

Die von uns vorgeschlagene Formel für das *lösliche* Blau (CI)



ist die einfachste, die diese Analogie wahrt, und wenn wir sie auch nicht direkt beweisen können, so können wir doch zeigen, daß man mit ihrer Hilfe die scheinbar unentwirrbaren Reaktionen, die sich bei der Bildung des *unlöslichen* Berliner- und Turnbullsblau abspielen, höchst einfach erklären kann.

Erich Müller[1]) hat in einer ungemein mühevollen und sorgfältigen Arbeit den Verlauf der Reaktion zwischen Eisen-(2)-chlorid und Eisen-(3)-cyankalium einerseits und zwischen Eisen-(3)-chlorid und Eisen-(2)-cyankalium andererseits in folgender Weise untersucht:

Er mischt unter Luftabschluß bekannte Mengen dieser Salze, läßt den Niederschlag absitzen und analysiert einen aliquoten Teil der überstehenden Flüssigkeit. Die Differenz der angewandten und in Lösung gefundenen Mengen ergibt dann die Zusammensetzung des Niederschlags. Die durch Luftoxydation oder Hydrolyse beim Auswaschen entstehenden Fehlerquellen sind bei diesem Verfahren vermieden. Dafür können neue Fehler durch Adsorption am kolloidalen Niederschlag entstehen.

Indessen spielt die Adsorption an Salzen bei diesen Körpern eine sehr geringe Rolle — in der Literatur findet man allerdings häufig die entgegengesetzte Ansicht — wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Bei der Einwirkung von überschüssigem Eisen-(3)-salz auf Eisen-(2)-cyankali entsteht das unlösliche alkalifreie Berlinerblau, das sowohl nach sorgfältigster Reinigung (K. A. Hofmann, Heine und Höchtlen[2]), analysiert als auch nach dem indirekten Verfahren von Erich Müller die Zusammensetzung $Fe(3)_4Fe(2)_3Cy_{18}$ hat. Müller hätte,

[1]) J. pr. 84, 353 (1911). [2]) A. 337, 18 (1904).

Digitized by Google

wenn der Niederschlag $FeCl_3$ adsorbieren würde, $\frac{Fe(3)}{Fe(2)}$ nicht $=$ sondern $> \frac{4}{3}$ finden müssen.

Ferner hat Knauth[1]) auf demselben Weg gezeigt, daß die Zusammensetzung des Kalium–Zink–Ferrocyanids in sehr weiten Grenzen unabhängig vom Kaliumgehalt der Mutterlauge ist.

Dieses unlösliche Berlinerblau wurde bis heute als einfaches Eisen-(3)-salz der Eisen-(2)-cyanwasserstoffsäure betrachtet (CII)

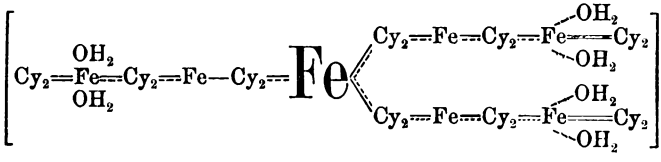
CII $\quad Fe{\equiv}[Cy_3FeCy_3]-Fe{=}[Cy_3FeCy_3]{=}Fe-[Cy_3FeCy_3]{=}Fe\,.$

Mit Valenzstrichen geschrieben, gibt das eine 13 gliedrige Kette, wenn man sich darüber klar wird, daß, wie man die Formel auch schreiben mag, niemals Eisen an Eisen, sondern immer über Cyan gebunden ist. Wir wollen damit sagen, daß — kritisch betrachtet — die alten Formelbilder keineswegs einfacher sind als die unsrigen. Geht man von unserer Formel für das *lösliche Blau* aus, so bleiben 2 Möglichkeiten.

Entweder ist das unlösliche Berlinerblau das Eisen-(3)-salz des löslichen (CIV)

CIV $\quad \overset{III\ II\ III}{Fe[FeFeCy_6]_3} + aqu.$

oder es ist der Nichtelektrolyt (CV)

CV 

abgekürzt (CVI)

CVI $\quad [Fe(Cy_6Fe_2(OH_2)_2)_3]\,,$ $\qquad$ CVII $\quad [Fe(Cy_4Hg)_3]K_4\,.$

Das fragliche fettgedruckte Fe-Atom fungiert hier als koordinativ 6 wertiges Zentralatom, ganz wie in der S. 100

[1]) Dissertation, Dresden aus demselben Laboratorium (1915) S. 23 bis 26.

Digitized by Google

ausführlich besprochenen Verbindung $[FeCy_6]K_4 + 3HgCy_2$, deren Strukturformel (CVII) wir zum Vergleich hier wiederholen.

Die ursprüngliche 13 gliedrige gerade Kette (CII) ist in eine 11 gliedrige, einmal verzweigte Kette verwandelt.

Daß das Eisen(3) hier nicht als Ion, sondern als Zentralatom eines großen Komplexes vorhanden ist, läßt sich folgendermaßen beweisen:

Erich Müller[1]) hat folgende zwei, an sich höchst überraschende — bisher ziemlich unerklärliche — Beobachtungen gemacht; er fand erstens, daß nach der Einwirkung von Eisen(3) auf überschüssiges Eisen-(2)-cyankalium in der Mutterlauge Eisen-(3)-cyankalium und umgekehrt bei Eisen-(2)-salz und Eisen-(3)-cyankalium Eisen-(2)-cyankalium in Mengen bis zu etwa 10 Proc. des angewandten Cyankomplexes entsteht.

Zweitens fand er, daß das unlösliche Berlinerblau im Gemisch mit $K[\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe}Cy_6]$ und $K_2[\overset{II}{Fe_2}Cy_6]$ beständig ist, selbst wenn die Mutterlauge noch viel Eisen-(2)-cyankalium enthält.

Das wäre unmöglich, wenn eines der Blau Eisen-(3)-ionen enthielte.

Man könnte einwenden, das Ausbleiben der Reaktion sei nicht auf die Art der Bindung, sondern auf die Schwerlöslichkeit des Niederschlags zurückzuführen.

Da aber Eisen-(2)-hydroxyd momentan mit Eisen-(3)-cyankalium unter Bildung von Eisen-(3)-hydroxyd reagiert (siehe S. 76) ist dieser Einwand nicht stichhaltig.

Den Wassergehalt der sehr scharf getrockneten Präparate fand K. A. Hofmann zu 10—11 Mol.

Wir haben in unserer Formel nur sechs Wasser untergebracht, um die Formel des löslichen Blaus unverändert benutzen zu können.

Es ist aber möglich, daß die drei koordinativ 4 wertigen Eisen-(2)-atome je 2 Mol Wasser angelagert haben, was zu einem Gesamtgehalt von 12 H_2O führen würde.

[1]) J. pr. **84**, 364 (1911).

Digitized by Google

Unlösliches Turnbullsblau ist meist ein Gemisch von zwei unlöslichen Verbindungen, die beide im Gleichgewicht mit Eisen-(2)- und (3)-kaliumcyanid beständig sind. Die Einfachere entsteht für sich allein bei der Einwirkung von 3 Mol Eisen-(3)-cyanid auf 4 Mol Eisen-(2)-salz, (Fe(2): Fe(3) $Cy_6 = 1{,}33$), und hat die Zusammensetzung

$$\overset{II}{K}\overset{II}{Fe}[\overset{II}{Fe}_2\overset{III}{Fe}Cy_6]_3 .$$

Da auch dieser Körper mit gelöstem Eisen-(2)- und (3)-cyankalium im Gleichgewicht steht, kann er kein Eisen-(2)-*salz* sein.

Seine Formel ist identisch mit (CV), nur ist das zentrale Eisenatom hier 2wertig, so daß der Nichtelektrolyt zum Anion wird und als Kation ein Kaliumatom bekommt. Daß beim Waschen an der Luft dieses K wegoxydiert werden kann, ist sehr einleuchtend.

Arbeitet man mit einem größeren Überschuß von Eisen-(2)-salz ($\overset{II}{Fe} : [\overset{III}{Fe}Cy_6] > 1{,}40$), so entsteht die Verbindung (CVIII)

CVIII $$\overset{II}{K}\overset{III}{Fe}_7\overset{III}{Fe}_5Cy_{30} = \overset{II}{K}\overset{II}{Fe}_2(\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe}Cy_6)_5 .$$

Auch diese — es ist eine der kompliziertesten anorganischen Verbindungen, die ich kenne — läßt sich nach unserem Schema zwanglos formulieren; es ist (CIX)

CIX $$\left[\begin{matrix}(\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe}Cy_6)\\ (\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe}Cy_6)\end{matrix}\right\rangle \overset{II}{Fe} \left\langle (\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe}Cy_6) \right\rangle \overset{II}{Fe} \left\langle \begin{matrix}(Cy_6\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe})\\ (Cy_6\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe})\end{matrix}\right] K + aqu.$$

Mit Worten: 2 Moleküle des Eisen-(2)-„salzes“ der blauen Säure sind koordinativ durch 1 Mol des K-Salzes der Säure verbunden, ganz wie in der Zinkverbindung (LIV).

Zusammenfassung.

Die Formulierung der komplexen Cyanide als mehrkernige Verbindungen im Gegensatz zu der bisher üblichen Formulierung als Salze der Hexacyanosäure erklärt ihre Zusammensetzung, Leitvermögen, Farben und Reaktionen.

Digitized by Google

Sie erklärt ferner den fundamentalen Unterschied zwischen Metallammoniakverbindungen und Metallcyaniden.

Die Ammoniakate reagieren — so lange keine Substitution von Ammoniak durch andere Reste erfolgt — als Ionen, ihre Umsetzungen sind deshalb weitgehend unabhängig von der Natur des Zentralatoms.

Die Cyankomplexe reagieren dagegen unter Bildung mehrkerniger Verbindungen, deren Zustandekommen unter anderem davon abhängig ist, ob die Ionenvolumina der in Reaktion tretenden Metallen einander so ähnlich sind, daß die Bildung mehrkerniger Verbindungen erfolgen kann oder nicht. Die Natur des Zentralatoms ist hier von ausschlaggebender Bedeutung für die Natur der entstehenden Verbindungen.

Die komplexen Cyanide bildeten die letzte experimentell gründlich erforschte Körperklasse, deren Eigenschaften mit der Koordinationslehre in direktem Widerspruch zu stehen schienen.

Korrektur während des Druckes:

S. 78 Z. 25 v. o. lies:

$$[\overset{II}{Hg}Cy_4]K_2, \quad [Hg_2Cy_6]K_2 \quad \text{und} \quad [Hg_3Cy_{10}]K_4$$

S. 78 Z. 31 v. o. Formel VII lies:

$$\text{VII} \quad \begin{bmatrix} Cy & & Cy & & Cy \\ Cy & Hg & Cy & Hg & Cy \\ Cy & & Cy & & Cy \end{bmatrix}.$$

(Geschlossen den 30. November 1926.)

Digitized by Google

Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme II.

Die Stereoisomerie des Dekahydronaphtalins und seiner Derivate II.

Stereoisomere β-substituierte Dekaline;

von *Walter Hückel.*

(Mitbearbeitet von *Rudolf Mentzel*, *Ewald Brinkmann* und *Erich Kamenz.*)

[Aus dem Allgemeinen chemischen Universitätslaboratorium Göttingen.]

(Eingelaufen am 2. Oktober 1926.)

Bei den Untersuchungen über die Isomeriemöglichkeiten und die Beständigkeit einiger einfacher bicyclischer Ringsysteme ergibt sich außer dem Problem, welche Arten der Verknüpfung — ob in *cis*- oder *trans*-Stellung — möglich sind und welche Beständigkeit die diesen Verknüpfungsarten entsprechenden Verbindungstypen besitzen, die Frage, ob die Zahl der möglichen Isomeren bei Substitutionsprodukten mit der von der Theorie geforderten übereinstimmt. Die Prüfung dieser Frage wurde bei den am leichtesten zugänglichen β-substituierten Dekalinen vorgenommen. Aus anderen Gründen ist die gleiche Fragestellung in der nachfolgenden Arbeit für das Perhydrinden gestellt und beantwortet worden.

Nachdem die Mohrsche Theorie der *cis-trans*-Isomerie des Dekalins durch oxydativen Abbau der beiden α- und β-Dekalone[1]), sowie durch Synthese des *cis*- wie des *trans*-β-Dekalons[2]) bestätigt worden ist, erscheint es beinahe als selbstverständlich, daß eine Beschränkung der Zahl der substituierten Dekaline gegenüber der von der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs verlangten nicht statthat, und die von Mascarelli und Recusani[3]) aufgestellte Hypothese,

[1]) A. 441, 1 (1925). [2]) A. 441, 14 (1925); B. 58, 447 (1925).
[3]) Atti R. Accad. d. Lincei, Roma 20 [5] II, 223 (1911); G. 42 II, 35 (1912).

Digitized by Google

die bisher beschriebenen zwei β-Dekalole vom Schmelzp. 105° und 75° seien die einzig möglichen, in sich zusammenfällt. Trotzdem scheint es von einigem Interesse[1]), die Voraussage von Mohr[2]) zu prüfen, daß es, von einem α- oder β-monosubstituierten Dekalin — entsprechend den drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen — acht optisch aktive Isomere und vier Racemformen geben muß. In der ersten Arbeit war bereits angedeutet worden, daß Anhaltspunkte für die Existenz von mehr als zwei β-Dekalolen gefunden worden sind, und Zelinsky[3]) hat aus der Tatsache, daß ein von ihm untersuchtes β-Dekalol flüssig blieb, während die bekannten Dekalole vom Schmelzp. 105° und 75° sich gegenseitig nicht verflüssigen, geschlossen, daß er ein drittes Dekalol in Händen hatte; ferner sind früher bereits drei isomere β-Dekalylamine beschrieben worden. In der α-Reihe hatte die Untersuchung bereits die Existenz von 3 Dekalolen (1 *cis*, 2 *trans*) und 2 (*trans*)-Dekalylaminen ergeben.

Während in der α-Reihe die Untersuchungen noch nicht weiter fortgeführt worden sind, ist die Untersuchung der β-substituierten Dekaline im wesentlichen abgeschlossen. Sie hat zur Kenntnis aller vier theoretisch möglichen *rac*-Dekalole und Dekalylamine in reinem Zustande, sowie zu Methoden ihrer Trennung in einem alle Isomeren enthaltenden Gemisch geführt.

Irgendwelche Anhaltspunkte für die Existenz von *mehr* als vier Isomeren sind bei diesen Untersuchungen bisher nicht gefunden worden. Solche wären theoretisch denkbar[4]), wenn man annimmt, daß im bicyclischen System des Dekalins die von Mohr angenommene Beweglichkeit des Cyclohexanrings teilweise aufgehoben und der Übergang der „starren" in die bewegliche Form durch „Umklappen" erheblich erschwert ist. Nach Studien an Modellen, in denen eine freie Drehbarkeit der Tetraedermodelle um ihre Verbindungsachse möglich ist, liegt kein Grund vor, einen solchen Unterschied in der Leichtigkeit des Umklappens zwischen Sechsring im Cyclohexan und Dekalin anzunehmen. Die Beweglichkeit

[1]) Vgl. Willstätter, B. 57, 683 (1924).
[2]) B. 55, 230 (1922).
[3]) Zelinsky u. Turowa-Pollak, B. 58, 1293 (1925).
[4]) Schroeter, B. 57, 1994, Anm. 9 (1924).

Digitized by Google

der unstarren Form des Sechsrings erscheint dagegen im Dekalin beschränkt, und zwar bei Modellen des *trans*-Dekalins mehr als beim *cis*-Dekalin.[1]) Denkbar ist es also immerhin, daß man beim Dekalin und seinen Derivaten mehr Isomere finden könnte, als man nach Analogie mit dem Cyclohexan zu erwarten hätte; dies Problem wird in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht berührt.

Die Möglichkeit, die beiden noch unbekannten β-Dekalole, von denen eines der *cis*- und eines der *trans*-Reihe angehört, zu finden, ist einmal gegeben durch Variation der Hydrierungsbedingungen von β-Naphtol oder β-Tetralol und des Katalysators. Ferner erscheint es nach den Erfahrungen von Skita[2]) an substituierten Cyclohexanonen aussichtsreich, durch Veränderung der Bedingungen, unter denen *cis*- und *trans*-β-Dekalon reduziert werden, zu den fehlenden Alkoholen zu gelangen.

Nach dem technischen Verfahren von Schroeter erhält man, wie schon früher erwähnt, aus β-Naphtol Präparate von verschiedener Zusammensetzung, aus denen gewöhnlich wie aus dem von Ipatiew[3]) beschriebenen Hydrierungsprodukt *cis*-Dekalol 105°, gelegentlich aber auch *trans*-Dekalol 75° auskrystallisiert. Die flüssig bleibenden Anteile, die, wie auch Zelinsky bemerkt, auf keine Weise zum Krystallisieren zu bringen sind, besitzen einen ausgesprochenen Geruch, während die genannten Dekalole bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos sind. Da es aber bisher noch nicht gelungen ist, bei den technischen Hydrierungen sicher reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, erschien es wenig zweckmäßig, als erstes eine Trennung der Dekalole aus dem flüssigen Dekalolgemisch der technischen Hydrierung zu versuchen. Erst nachdem es gelungen war, der fehlenden Dekalole auf anderem Wege

---

[1]) Modelle, die für das Studium beweglicher, spannungsfreier Ringsysteme sehr geeignet sind, werden nach Angaben von Dr. Goth in der Fachschule für Feinmechanik in Göttingen hergestellt. Die üblichen Tetraedermodelle, die zusammengesteckt oder zusammengeschraubt werden, lassen gewöhnlich die ungehemmte Drehbarkeit nicht deutlich hervortreten.

[2]) A. **431**, 1 (1923); B. **56**, 2235 (1923).

[3]) B. **40**, 1288 (1907).

Digitized by Google

habhaft zu werden, konnte eine Trennungsmethode ausgearbeitet werden, die es gestattet, alle vier Dekalole im technischen Gemisch nachzuweisen und zu trennen. Dabei zeigte sich dann, daß von der J. D. Riedel A.-G. freundlichst überlassene Proben verschiedener Hydrierungsansätze ganz verschiedene Zusammensetzung aufwiesen.

Sicher reproduzierbare Ergebnisse liefern dagegen die Hydrierungsmethoden von Willstätter und Skita. Die Hydrierung mit Platinmohr verläuft praktisch einheitlich, gleichgültig, ob man vom 2 (*ar*)- oder 6 (*ac*)-*β*-Tetralol ausgeht, und führt zum *cis*-Dekalol, Schmelzp. 105°. Dagegen gibt die Hydrierung des *β*-Naphtols und der beiden Tetralole mit kolloidem Platin ein Gemisch stereoisomerer Dekalole neben Dekalin und, wenn man in essigsaurer Lösung arbeitet, Dekalylacetat. Veränderung der Versuchsbedingungen verschiebt das Ergebnis nicht wesentlich, wie folgende Übersicht zeigt:

β-Naphtol, bei 40—50° in essigsaurer Lösung hydriert, gibt $^1/_3$ Dekalin + $^2/_3$ Dekalolgemisch + etwas Dekalylacetat; Dekalin enthält 77 Proc. *cis*-Form.

ar-β-Tetralol, bei 40—50° in neutraler Lösung hydriert, gibt dasselbe ohne Dekalylacetat; Dekalin enthält 72 Proc. *cis*-Form.

ac-β-Tetralol, bei 40—50° in essigsaurer Lösung hydriert, gibt $^2/_3$ Dekalin + $^1/_3$ Dekalolgemisch, bei 20° kehrt sich das Verhältnis um; Dekalin 77 Proc. *cis*-Form.

Das Dekalolgemisch krystallisierte in allen Fällen etwa zur Hälfte: *cis*-Dekalol 105°. Die Trennung der flüssig gebliebenen Anteile wird über die sauren Phtalsäureester erreicht; neben wenig Dekalol, Schmelzp. 75°, wird in etwas größerer Menge ein zweites *cis*-Dekalol, Schmelzp. 17°, erhalten; ob auch noch das zweite *trans*-Dekalol entstanden ist, ist nicht untersucht worden.

Der Verlauf der Hydrierung des *β*-Naphtols im Rührautoklaven mit Nickel als Katalysator ist verschieden von dem beim Skitaschen Verfahren. Wie bei der Hydrierung des Naphtalins nach Schroeter[1]) die Wasserstoffaufnahme nach der Aufnahme von 2 Mol plötzlich nachläßt oder, bei

[1]) A. 426, 1 (1922).

Digitized by Google

Anwendung weniger wirksamer Katalysatoren oder geringer Katalysatorkonzentration, vollständig aufhört, so ist auch bei der Hydrierung des β-Naphtols nach dem gleichen Verfahren der Haltepunkt bei der Tetrahydrostufe zu beobachten. Das Hydrierungsprodukt ist gewöhnlich fast reines 6-*ac*-Tetralol; einmal entstand jedoch vorwiegend 2-*ar*-Tetralol. Von der Firma J. D. Riedel freundlichst überlassene Präparate bestanden meist aus fast reinem 6-Tetralol, gelegentlich enthielten sie jedoch mindestens 50 Proc. 2-Tetralol. Bei der Hydrierung mit kolloidem Platin ist das 2-Tetralol das Hauptzwischenprodukt, dessen Bildung sich aber nicht durch Verlangsamung der im ganzen Verlaufe der konstanten Hydrierungsgeschwindigkeit erkennen läßt. Das 6-Tetralol, das man bei Unterbrechung der Hydrierung nur in Spuren findet, wird nicht etwa viel rascher als 2-Tetralol weiter hydriert und entzieht sich so der Beobachtung, denn die Hydrierungsgeschwindigkeit zum Dekalol ist bei den Tetralolen ungefähr gleich. Die Versuche zeigen, daß das Verhältnis der Geschwindigkeiten, in dem die beiden verschiedenen Kerne des β-Naphtols dem Angriff der Hydrierung unterliegen, wesentlich vom Katalysator abhängt. Es geht also nicht an, von einer größeren oder geringeren Festigkeit des substituierten Ringes dem nicht substituierten gegenüber zu sprechen, und ebensowenig, dem β-Naphtol eine bestimmte unsymmetrische Formel zuzuerteilen, wie man früher auf Grund der Tatsache, daß bei der Reduktion mit Natrium fast nur 6-Tetralol entsteht, zu tun geneigt war.[1]) (Beim α-Naphtol liegen übrigens die Verhältnisse ebenso.)

Von weiteren Bildungsmöglichkeiten der Dekalole war bislang folgendes bekannt. Leroux[2]) hatte bereits versucht, durch Abänderung der Reduktionsbedingungen des *trans*-Dekalons zu stereoisomeren Alkoholen zu gelangen, aber sowohl in alkalischer wie in saurer Lösung nur das bekannte *trans*-Dekalol 75° erhalten. Ebenso bekam er aus

[1]) Siehe Henrich, Theorien der organischen Chemie, 4. Aufl., 1921, S. 161.

[2]) A. ch. [8], 21, 528 (1910).

Digitized by Google

trans-Oktalin durch Anlagerung von Ameisensäure und Verseifung des entstandenen Dekalylformiats nur dasselbe Dekalol. Als Nebenprodukt bei der Reduktion des *trans*-Dekalons nach Clemmensen[1]) und seines Semicarbazons nach Wolff[2]) tritt ebenfalls das Dekalol 75° auf.

Dagegen war bereits in der ersten Arbeit festgestellt, daß die katalytische Hydrierung des *trans*-β-Dekalons zu einem Stereoisomerengemisch vom Schmelzp. 38—44° führt, in dem viel Dekalol 75° enthalten ist. Aus größeren Mengen läßt sich nun daraus nach der Phtalsäureestermethode das zweite *trans*-Dekalol, das in reinem Zustande bei 53° schmilzt, gewinnen; es riecht intensiv, in großer Verdünnung entfernt an Menthol erinnernd, in höherer Konzentration ein wenig muffig. Der Geruch ist sehr anhaftend.

Ebenso führte in der *cis*-Reihe die in größerem Maßstabe ausgeführte alkalische Reduktion des Dekalons, bei der früher neben *cis*-Dekalol 105° ölige Produkte festgestellt worden waren, zur Auffindung des ebenfalls als Phtalestersäure isolierten zweiten *cis*-Dekalols vom Schmelzp. 17°. Auch dieses Dekalol riecht intensiv, aber milde und süßlich.

Die Siedepunkte der Dekalole und Dekalone zeigen einige auffallende Besonderheiten. Es gilt gewöhnlich die Regel, daß sekundäre cyclische Alkohole etwas höher sieden als die zugehörigen Ketone[3]); diese Regel ist nicht nur in der Terpenchemie, sondern auch sonst, z. B. bei den Methylcyclohexanolen und Methyl-cyclohexanonen[4]), bestätigt gefunden worden. In beiden sterischen Reihen des Dekalins sieden nun die Alkohole *niedriger* als die zugehörigen Ketone; in der *cis*-Reihe haben die beiden Dekalole praktisch denselben, um 1—1,5° niedrigeren Siedepunkt als das *cis*-β-Dekalon. In der *trans*-Reihe ist ein viel auffallenderer Unterschied vorhanden. Für das *trans*-β-Dekalol, Schmelzp. 75°, fand schon Leroux einen um 2° niedrigeren als für *trans*-β-Dekalon; seine Angabe wurde bestätigt gefunden. Das zweite *trans*-β-Dekalol, Schmelzp. 53°, dagegen siedet um 6° niedriger als sein Isomeres und um 7—8° niedriger als das Keton. Die Siedepunktsdifferenz zwischen *cis*- und *trans*-Keton beträgt, wie schon früher festgestellt worden war, 6°, die zwischen den *cis*-Dekalolen und dem niedrigst siedenden *trans*-Dekalol nicht weniger als 12—13°.

[1]) A. **441**, 47 (1925).
[2]) B. **57**, 1639 (1924); B. **58**, 1452 (1925).
[3]) Wallach, A. **277**, 193 (1893); Terpene und Campher, S. 189.
[4]) Skita, A. **431**, 1 (1923).

Digitized by Google

Die Bildungsbedingungen der isomeren *Dekalylamine* aus den Dekalonoximen sind denen der Dekalole aus Dekalonen analog. In der *cis*-Reihe verläuft die katalytische Hydrierung des Oxims einheitlich und führt zu einem Amin, dessen Benzoylverbindung bei 202° schmilzt. Die alkalische Reduktion führt zu einem Gemisch der beiden theoretisch möglichen Isomeren, wobei aber wieder dasselbe Dekalylamin überwiegt, welches bei der katalytischen Hydrierung entsteht; das isomere Amin wurde durch seine Benzoylverbindung vom Schmelzp. 127° charakterisiert. In der *trans*-Reihe führt die alkalische Reduktion des Oxims zu einem fast einheitlichen Amin vom Schmelzp. + 7°, charakterisiert durch seine Benzoylverbindung, Schmelzp. 174°; es ist daneben in sehr geringer Menge aber auch das isomere Amin entstanden. Die katalytische Hydrierung gibt ein weniger einheitliches Amin, das aber doch überwiegend aus dem bei der alkalischen Reduktion nur in Spuren entstehenden Amin besteht: Schmelzp. — 47°, Benzoylverbindung 177°.

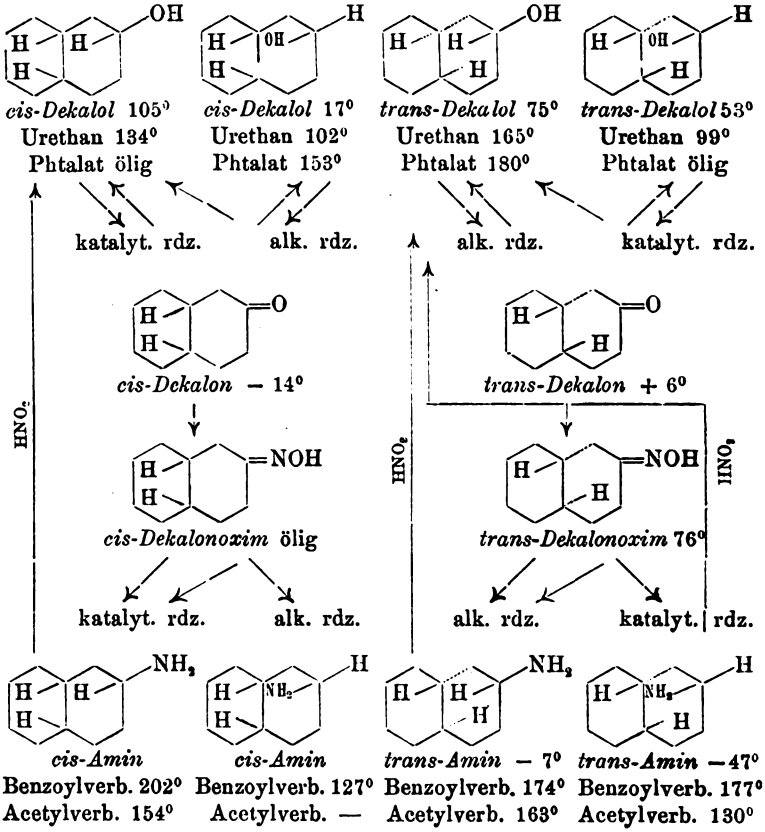
Die Umsetzung der Dekalylamine mit *salpetriger Säure* ergibt, soweit sie bisher untersucht wurde, kein einfaches Bild. In der *cis*-Reihe wurde aus dem durch katalytische Hydrierung erhaltenen Amin *cis-Dekalol* 105° neben *Oktalin* erhalten; in der *trans*-Reihe entsteht aus dem durch alkalische Reduktion erhaltenen Amin, Schmelzp. 7°, in guter Ausbeute *trans-Dekalol,* Schmelzp. 75°. Aus dem durch katalytische Reduktion erhaltenen, über die Benzoylverbindung Schmelzp. 177° gereinigten *trans*-Dekalylamin entsteht dasselbe *trans*-Dekalol 75° in etwa 25 Proc. Ausbeute; 75 Proc. des Reaktionsproduktes sind ungesättigter Kohlenwasserstoff. Dem Geruch nach zu urteilen, ist auch etwas *trans*-Dekalol, Schmelzp. 53°, entstanden. Macht man die wahrscheinliche Annahme, daß die nach den gleichen Methoden aus Ketonen bzw. Oximen erhaltenen Alkohole bzw. Amine dieselbe Konfiguration besitzen[1]), so ist im letztgenannten Falle Waldensche Umkehrung eingetreten, während sie in den beiden anderen Fällen nicht in Erscheinung tritt. Damit ist ein zweites Beispiel dafür gefunden, daß die Einwirkung

[1]) Skita, B. 53, 1798 (1920); 56, 2234 (1923); A. 427, 280 (1922).

Digitized by Google

von salpetriger Säure auf die Aminogruppe zur Waldenschen Umkehrung führen kann; Skita[1]) hat bisher an substituierten Cyclohexanen bei derselben Reaktion eine solche Umkehrung nicht festgestellt, dagegen ist sie von Noyes und Potter[2]) bei der Umsetzung von *cis*-Aminodihydrocampholytsäure mit salpetriger Säure zu *trans*-Hydroxydihydrocampholytsäure beobachtet worden.

Die Umwandlungen der stereoisomeren β-substituierten Dekaline sind in dem nachstehenden Reaktionsschema wiedergegeben.



[1]) Skita, B. 53, 1798 (1920); 56, 2234 (1923); A. 427, 280 (1922).
[2]) Am. Soc. 34, 1067 (1912).

Digitized by Google

Die *Verbrennungswärme* der isomeren β-Dekalone, die früher als praktisch gleich gefunden worden war, ist inzwischen an einer Reihe weiterer Präparate von Herrn Professor Roth bestimmt worden. Danach kann mit Sicherheit als feststehend gelten, daß, wie bei den Dekalinen, die *cis*-Form energiereicher ist als die *trans*-Form, doch ist der Unterschied nicht groß; während er bei den Dekalinen 4,7 Cal pro Mol beträgt, macht er bei den β-Dekalonen nur 2,3 Cal pro Mol aus.

Auch die Verbrennungswärme eines aus technischem Dekalin herausfraktionierten *trans*-Dekalins vom Schmelzpunkt — 32,5 bis — 31,5° ist nochmals bestimmt worden, da der früher erhaltene Wert aus der Reihe herausfiel; der neue Wert paßt vorzüglich zu den von Präparaten anderer Darstellungsweisen erhaltenen, so daß die Energiedifferenz der beiden Dekaline mit erheblicher Genauigkeit feststeht.

Als wahrscheinlichste Werte können jetzt gelten:

cis-Dekalin	10 858	cal	pro	g;	1499,9	Cal	pro	Mol
trans-Dekalin	10 824	„	„	„;	1495,2	„	„	„
cis-β-Dekalon	9 218	„	„	„;	1402,3	„	„	„
trans-β-Dekalon	9 203	„	„	„;	1400,1	„	„	„

Beschreibung der Versuche.

β-Dekalol durch Hydrierung nach Skita.

Die Hydrierung des β-Naphtols, *ar-* und *ac-β*-Tetralols wurde nach dem Keimverfahren[1]) durchgeführt; die Keimlösung war durch Reduktion von 1 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure und 7—8 g Gummi arabicum in sodaalkalischer Lösung mit Hydrazinhydrat dargestellt; das Volum dieser Kolloidlösung betrug 130 ccm.

Hydrierung des β-Naphtols.

Beim Ansatz: 50 g durch Vakuumdestillation gereinigtes β-Naphtol, 130 ccm Eisessig, 130 ccm Keimlösung = 1 g Platin, 1 g Platin als H_2PtCl_6, 40—50°, 2—3 Atm. geht die Hydrierung nicht bis zu Ende; nach 15 Stunden kommt die Wasserstoffaufnahme nach der Absorption von 28 l (statt ber. 39 l) zum Stillstand, der Katalysator ist ausgeflockt. Hauptprodukt: *ar-Tetralol.*

[1]) Skita, A. 427, 268 (1922).

Digitized by Google

Mit insgesamt 3 g Platin geht die Hydrierung ohne erkennbaren Haltepunkt in der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme bei der Tetrahydrostufe in rund 4—4½, mit 3,5 g Platin in 3½ Stunden zu Ende; statt der berechneten Menge von 39 l werden etwa 45 l aufgenommen (Mittel zahlreicher Versuche). Es entsteht dementsprechend auch Kohlenwasserstoff: Neben 26—28 g *Dekalol,* das noch *Dekalylacetat* (s. w. u.) enthält, entstehen 17—19 g *Dekalin.* Vom Dekalol krystallisiert etwa die Hälfte als *cis-β-Dekalol,* Schmelzp. 105° aus.

Bei einem mit 3 g Platin angesetzten Versuch wurde die Hydrierung nach 3 Stunden, in denen 29 l Wasserstoff aufgenommen worden waren, unterbrochen. Es waren 7 g Dekalin, 12 g Dekalol, 17 g durch Destillation gereinigtes *ar-β*-Tetralol, daneben Spuren von *ac-β*-Tetralon (das an der Blaufärbung der Hydrierungsprodukte mit Alkali[1]) erkannt wurde) entstanden; *β*-Naphtol war nicht mehr nachzuweisen.

Zusatz von 10 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure änderte das Hydrierungsbild und Ergebnis nicht wesentlich.[2])

Hydrierung des ar-β-Tetralols.

Die Hydrierung wurde in ziemlich neutraler Lösung vorgenommen mit dem Ansatz; 50 g Tetralol, 2 g Platin als Keimlösung, 2,5 g Platin als H_2PtCl_6, 40—50°, 2—3 Atm. Die Dauer der Hydrierung, bei der 28 l statt ber. 22,5 l Wasserstoff aufgenommen wurden, beträgt 3 Stunden. Es bildeten sich 17 g *Dekalin* und 27—29 g *Dekalol,* von dem etwa die Hälfte fest wird (*cis*-Dekalol 105°). Zum gleichen Ziele kommt man auch mit weniger Platin.

---

[1]) Straus, B. **54**, 46 (1921).

[2]) Geschwindigkeit und Ergebnis der Hydrierung des *β*-Naphtols (und ebenso bei den gleich zu beschreibenden Hydrierungen) sind sehr von der Reinheit des Platins abhängig; schon benutzter Katalysator muß über Platinsalmiak gereinigt werden. Fällt man das Metall mit Zink, so läßt die Wirksamkeit stark nach, gleichzeitig überwiegt das Dekalin gegenüber dem Dekalol. Vgl. dazu A, **441**, 16 (1925).

Digitized by Google

Hydrierung des ac-β-Tetralols.

Ansatz wie beim β-Naphtol: 50 g Tetralol, 1 g Platin als Keimlösung (130 ccm), 2 g Platin als H_2PtCl_6, 130 ccm Eisessig, 40—50°, 2—3 Atm. Die Hydrierung dauert 3 Stunden, in denen statt 22 l, 31 l Wasserstoff aufgenommen werden, und gibt 31 g *Dekalin* und nur 12 g *Dekalol.*

Dieselbe Hydrierung, bei Zimmertemperatur durchgeführt, dauert 9 Stunden und gibt dann dieselben Ausbeuten wie die bei 40—50° ausgeführten Hydrierungen von β-Naphtol und *ar*-Tetralol: 18 g *Dekalin*, 27 g *Dekalol.*

Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte.

Dekalin. Das bei der Wasserdampfdestillation der hydrierten Verbindungen erhaltene Destillat wird nach Abtrennung des auskrystallisierten Dekalols Schmelzp. 105° destilliert; das dabei zunächst von etwa 80—90°/20 mm übergehende Dekalin wird durch zweimalige Destillation über Natrium vom Dekalol befreit, dann mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis die mehrmals erneuerte Schwefelsäure farblos bleibt, und schließlich nochmals über Natrium destilliert. Aus den Dichtebestimmungen ergibt sich, daß es zu etwa $^3/_4$ aus *cis*-, und $^1/_4$ aus *trans*-Dekalin besteht; es ergeben sich kaum Unterschiede bei den Hydrierungen in essigsaurer Lösung (β-Naphtol und *ac*-Tetralol, 77 Proc. *cis*) und in fast neutraler Lösung (*ar*-β-Tetralol, 72 Proc. *cis*).

Dekalole. Aus den höher siedenden Anteilen des Hydrierungsgemisches krystallisiert noch weiteres *cis*-Dekalol aus. Zur Trennung wird das Isomerengemisch in die sauren Phtalsäureester übergeführt:

Es wird mit der gleichen Menge Phtalsäureanhydrid 8 Stunden im Ölbad unter häufigem Umschütteln auf 135° bis 140° erhitzt. Bei Temperaturen von 110—120°, die sonst für die Darstellung von Phtalestersäuren (z. B. des Menthols) angegeben werden, bleibt die Umsetzung unvollständig. Das flüssige Reaktionsprodukt erstarrt nach 24 Stunden zum größten Teil krystallin und wird dann

Digitized by Google

zweimal mit hochsiedendem Petroläther ausgekocht. Hierbei gehen die zähe und klebrige *Phtalestersäure* des *cis-Dekalols* 105°, das *Dekalylacetat* und unverändertes Phtalsäureanhydrid in Lösung, während die krystallinischen Phtalestersäuren neben Phtalsäure und Phtalsäureanhydrid zurückbleiben. Die krystallinischen Produkte werden mit Wasser erwärmt, um das Phtalsäureanhydrid in Phtalsäure überzuführen, dann mit Benzol gekocht, wobei Phtalsäure ungelöst bleibt und die Phtalestersäuren in Lösung gehen. Der nach dem Abdunsten des Benzols hinterbleibende Rückstand läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton und wäßrigen Aceton in eine schwerer lösliche Fraktion vom Schmelzpunkt 180° in eine leichter lösliche vom Schmelzp 153° zerlegen, von denen letztere weit überwiegt. Das bei 180° schmelzende Phtalat gibt beim Verseifen *trans-Dekalol* 75°, das bei 153° schmelzende ein flüssiges Dekalol, das nach der Vakuumdestillation, noch nicht ganz rein, bei 9° schmilzt. Die völlige Reinigung geschieht über den neutralen Oxalsäureester, s. w. u.

Dekalylacetat. Die petrolätherischen Auszüge werden mit Wasser und Sodalösung behandelt, wobei Phtalsäureanhydrid und das zähe Phtalat des Dekalols 105° in Lösung gehen (ob neben letzterem das ebenfalls zähe Phtalat des zweiten *trans*-Dekalols vorhanden ist, ist nicht untersucht worden.) Der Rückstand ist Dekalylacetat, dessen Verseifung mit Natronlauge praktisch reines *cis-β-Dekalol* gibt: Schmelzp. ohne Umkrystallisieren 104°.

Hydrierung von β-Naphtol- und Tetralolderivaten.

1. *β-Naphtolmethyläther* nach Skita. Ansatz: 43 g Naphtolmethyläther, 130 ccm Keimlösung = 1 g Platin, 2,5 g Platin als H_2PtCl_6 in 50 ccm Wasser, 130 ccm Eisessig, 2—3 Atm. Wasserstoffaufnahme berechnet für 2 Mol 12,2, für 5 Mol 30,5 l. Zunächst wurden bei 40° bis 50° innerhalb $1^1/_2$—2 Stunden 4,5 l H_2 aufgenommen, worauf die Absorption zum Stillstand gelangte. Beim Anheizen auf 60—70° setzte sie wieder ein, bis nach im ganzen 4 Stunden nach der Aufnahme von 10 l die Absorption wieder aussetzte. Bei 90° wurden in der fünften Stunde noch 4,1 l aufgenommen, also Gesamtaufnahme 14,1 l in 5 Stunden.

Siedepunkt des intensiv, aber nicht mehr nach Nerolin riechenden

Digitized by Google

Tetrahydroproduktes 136—140° bei 20 mm, die Analyse zeigt, daß *Tetralolmethyläther* vorliegt:

0,0535 g Subst.: 0,1599 g CO_2, 0,0416 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O$	Ber. C 81,48	H 8,64
	Gef. „ 81,52	„ 8,69.

Überführung des Tetralolmethyläthers in ar-β-Tetralol.

5 g Tetralolmethyläther, in 50 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 10 ccm 66-proc. Bromwasserstoffsäure (d = 1,78) 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Wasser wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mehrmals mit starker Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb kein Rückstand, es ist also kein *ac*-Tetralol zugegen. Die alkalische Lösung ließ beim Ansäuern ein bald erstarrendes Öl fallen, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 58° schmolz: *ar-β-Tetralol* (Mischprobe).

2. *β-Naphtylbenzoat* Schmelzp. 108° nach Willstätter. 17,7 g in 120 ccm Eisessig mit 1,8 g Platinmohr nahmen nach mehrmaligem Aktivieren mit Luft und Zugabe von einem weiteren Gramm Platin 7 l = 6 Mol Wasserstoff auf. Bei der Wasserdampfdestillation des durch Kochen mit Natronlauge verseiften Reaktionsproduktes gingen aus der alkalischen Lösung Dekalin und geringe Mengen *cis*-Dekalol Schmelzpunkt 105° über, nach dem Ansäuern Hexahydrobenzoesäure von charakteristischem Geruch.

3. *ar-β-Tetralylbenzoat*, Schmelzp. 96°. 17,5 g in 150 ccm Eisessig mit 2,1 g Platinmohr: Aufnahme 12,5 l = 8 Mol. (statt ber. 9,3 l für 6 Mol). Aufarbeitung wie oben: 80 Proc. Dekalin, 20 Proc. Dekalol Schmelzp. 103°, Hexahydrobenzoesäure. Ob die Mehraufnahme von Wasserstoff auf teilweise Reduktion der Carboxylgruppe zurückzuführen ist, wurde nicht untersucht.

Alkalische Reduktion des *cis*-β-Dekalons.

16 g cis-β-Dekalon werden in 240 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 16 g Natrium reduziert. Die Vakuumdestillation des in der üblichen Weise aufgearbeiteten Reaktionsproduktes gibt 10 g *Dekalol* Siedep. 135—138° bei 23 mm. Der größte Teil wird fest und besteht aus *cis-Dekalol* 105°, etwa der fünfte Teil bleibt flüssig und wird nach der bereits beschriebenen Methode in die sauren Phtalsäurester übergeführt. Das durch Auskochen mit Petroläther gereinigte krystallinische Phtalat schmilzt bei 153° und ist mit dem des *cis*-Dekalols 17°, das bei der Skita-Hydrierung entsteht,

Digitized by Google

identisch; auch die Phenylurethane vom Schmelzp. 102°, die aus den flüssigen Anteilen bei der alkalischen Reduktion und aus dem Dekalol 17° der Skita-Hydrierung erhalten werden, sind dieselben (Mischschmelzpunkt).

Katalytische Hydrierung des *trans*-β-Dekalons.

1. Nach Willstätter. 10,5 g *trans*-Dekalon in 20 ccm Eisessig wurden mit 0,7 g Platinmohr in 4 Stunden hydriert (1,65 l). Das entstandene Dekalol scheidet sich beim Neutralisieren des Eisessigs erst ölig ab, wird aber nach einiger Zeit z. T. fest. Das durch Absaugen von den abgeschiedenen Krystallen, die aus unreinem *trans-Dekalol*, Schmelzp. 75°, bestehen, getrennte Öl riecht intensiv und erstarrt in einer Kältemischung zu Krystallen vom nicht ganz scharfen Schmelzp. 36°.[1]) Mit *Phenylisocyanat* in ätherischer Lösung entsteht daraus ein Gemisch von zwei Phenylurethanen, das zunächst aus Alkohol umkrystallisiert wird. Dabei scheidet sich das schwerer lösliche Urethan vom Schmelzp. 165° aus, das dem bekannten Dekalol 75° zugehört. Die aus den Mutterlaugen herauskommenden Anteile werden aus Petroläther umkrystallisiert, dabei wird ein zweites Urethan vom Schmelzp. 96—98° erhalten (Mischschmelzpunkt mit dem Urethan des *cis*-Dekalols 17°: Depression auf 85—90°).

2. Nach Skita. Ansatz: 22 g *trans*-β-Dekalon, 130 ccm Keimlösung = 1 g Platin, 1 g Platin als H_2PtCl_6 in 10 ccm Wasser, 140 ccm Eisessig, 10 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure, 40—50°, 2—3 Atm. Die berechnete Wasserstoffmenge von 3,2 l wurde in 40 Minuten aufgenommen. Das intensiv riechende Reaktionsprodukt, 22 g, siedet bei 122°, 15 mm. Es erstarrt erst nach längerer Zeit z. T. krystallin. Das von den Krystallen abgesogene Öl wird nach der oben angegebenen Methode in die sauren Phtalester verwandelt. Das z. T. krystalline, z. T. zähklebrige Estergemisch wird mit 50 ccm hochsiedendem Petroläther gründlich ausgekocht; der Rückstand, Schmelzp. 180°, ist das Phtalat des Dekalols 75°. Beim Abkühlen der petrolätherischen Lösung kry-

[1]) A. **441**, 20 (1925).

Digitized by Google

stallisieren noch geringe Mengen desselben Phtalats, das in siedendem Petroläther etwas löslich ist, aus. Im Petroläther bleibt ein öliger, klebriger, saurer Phtalester gelöst. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers gibt er mit 50-proc. Natronlauge ein schwer lösliches Natriumsalz, das bei der Verseifung ein intensiv riechendes Dekalol vom Schmelzpunkt 47° liefert. Das hieraus gewonnene *Phenylurethan* schmilzt bei 99°. Ganz rein ist das auf diese Weise erhaltene Dekalol noch nicht; um es in reinem Zustande zu erhalten, muß man es über den Oxalsäureester reinigen, wie weiter unten bei der Trennung des technischen Dekalolgemisches beschrieben wird.

Trennung des technischen Dekalolgemisches.[1])

Prinzip: Fraktionieren trennt weitgehend die beiden höher siedenden *cis-* von den beiden niedriger siedenden *trans*-Dekalolen. In der *cis-* wie in der *trans*-Reihe gibt je ein Dekalol einen krystallisierten, das andere einen öligen sauren Phtalsäureester. Die letzte Reinigung der beiden niedrig schmelzenden, durch Umkrystallisieren nicht gut zu reinigenden Dekalole *cis* 17° und *trans* 53° wird über die gut krystallisierenden Oxalsäureester erreicht.

Technisches flüssiges β-Dekalol, aus dem durch wochenlanges Stehen im Eisschrank die beiden hochschmelzenden Dekalole so weit wie möglich auskrystallisiert sind, wird im Vakuum im Birektifikator langsam destilliert (2,5 kg). Dabei zeigt sich, daß das Gemisch uneinheitlich ist; zwischen 80° und 120°/20 mm geht ein Vorlauf (100 g) über, der zum größten Teil aus Dekalin, zum kleinen Teil aus übelriechenden Kohlenwasserstoffen besteht. Die erste Fraktion wird zwischen 123—128°/20 mm aufgefangen (I, 760 g), die zweite zwischen 128—132°/20 mm (II, 900 g). Das letzte Drittel (740 g) läßt nach längerem Stehen bei gewöhnlicher

[1]) Die J. D. Riedel A.-G. überließ mir, wie schon früher, durch Vermittlung von Herrn Direktor Dr. Boedecker in entgegenkommendster Weise größere Mengen perhydrierter Naphtole, wofür ich hier meinen herzlichsten Dank sage. Nachstehendes Verfahren ist von der genannten Firma zum Patent angemeldet.

Digitized by Google

Temperatur erhebliche Mengen *cis*-Dekalol 105° auskrystallisieren. Die flüssigen Anteile enthalten, wie ein Versuch mit Phtalsäureanhydrid zeigte, viel *cis*-Dekalol 17°. Im übrigen wurde der Rückstand nicht weiter verarbeitet.

Die Fraktionen I und II werden, jede für sich, mit der gleichen Menge Phtalsäureanhydrid *unter häufigem Umschütteln* 2—3 Stunden auf 135—140° erhitzt. Das flüssige Reaktionsprodukt wird noch heiß in eine Schale gegossen und nach Erstarren zerkleinert. Die zähe, klebrige Masse wird mehrmals mit hochsiedendem Petroläther gründlich ausgekocht, der die öligen Phtalate der Dekalole 105° und 53° neben den etwa noch vorhandenen Mengen Dekalon, nicht umgesetztem Dekalol, Kohlenwasserstoff, Phtalsäureanhydrid herauslöst. Die zurückbleibenden krystallisierten Phtalestersäuren werden, wie bei der Trennung der Hydrierungsprodukte nach Skita angegeben, weiter behandelt.

Die petrolätherischen Auszüge werden *nicht zu weit* eingedampft, darauf stark gekühlt, wobei die letzten Anteile der krystallisierten Phtalestersäuren sich ausscheiden. Dann werden sie mit überschüssiger 20-proc. Kaliumcarbonatlösung erschöpfend ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung wird nochmals ausgeäthert, um alle Verunreinigungen zu entfernen, und dann mit 50-proc. Natronlauge verseift.

So wurden aus Fraktion I 92 g Dekalol erhalten, die zu etwa 80 Proc. aus *trans-Dekalol* 53° bestehen; 45 g Dekalol vom Schmelzp. 47° krystallisieren bei Zimmertemperatur aus.

Aus Fraktion II wurden 127 g Dekalol erhalten, die zu etwa 70 Proc. aus *cis-Dekalol* 105° bestehen mögen; es krystallisierten bei Zimmertemperatur etwa 70 g Dekalol vom Schmelzp. 95—100° aus.

Da aus im ganzen 2,5 kg etwa 110 g Dekalol 53° erhalten wurden, ist der Gehalt der flüssigen Dekalole daran auf etwa 5 Proc., höchstens 10 Proc. zu schätzen; es zeigt sich, daß auch die flüssigen Anteile noch sehr viel Dekalol 105° und 75° enthalten.

Die vollständige Trennung des Dekalols 53° von 105° erfolgt bei den flüssig gebliebenen Anteilen durch fraktionierte Destillation, bei der die um 12° im Siedepunkt

Digitized by Google

auseinander liegenden Isomeren ziemlich weitgehend voneinander getrennt werden können; die letzte Reinigung des auskrystallisierenden, gewöhnlich bei 47° schmelzenden Dekalols wird über seinen neutralen *Oxalester* erreicht[1]).

2 g Dekalol werden mit 1 g wasserfreier Oxalsäure 6 Stunden auf 120—125° (nicht höher) erhitzt. Das stechend riechende Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgezogen, der Rückstand aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Der Oxalester krystallisiert in schönen Nadeln vom Schmelzp. 143° und riecht beim Erwärmen intensiv. Durch Verseifen wird daraus ganz reines, sofort krystallisierendes *trans-β-Dekalol* vom scharfen Schmelzp. 53° gewonnen. (*Urethan* Schmelzpunkt 99°; identisch mit dem aus *trans*-Dekalon erhaltenen).

Auf die gleiche Weise lassen sich die Oxalsäureester der andern Dekalole darstellen; das *cis-Dekalol* 17° ist auf diesem Wege ebenfalls in ganz reinem Zustande zu gewinnen.

Die Versuche zeigen, daß die Hauptmenge des *trans*-Dekalols 53°, seiner größeren Flüchtigkeit entsprechend, bereits im ersten Drittel des Destillats übergegangen ist. Handelt es sich daher um dessen Gewinnung, so wird es sich empfehlen, die beiden ersten Fraktionen vor der Überführung in die Phtalestersäuren nochmals einer sorgfältigen fraktionierten Destillation im Birektifikator zu unterwerfen, um es von vornherein möglichst frei von Dekalol 105° zu erhalten.

Eigenschaften der Dekalole.

Außer den in der Übersicht zusammengestellten physikalischen Konstanten ist noch folgendes zu bemerken. In reinem Zustande zeigt das *trans-β*-Dekalol, Schmelzp. 53°, ein hervorragendes Krystallisationsvermögen, das durch geringe Verunreinigungen sehr vermindert wird. Dagegen krystallisiert das *cis-β*-Dekalol 17° ungewöhnlich langsam, es erinnert hierin an das ebenfalls sehr langsam krystallisierende *cis-β*-Dekalon; auch *cis*-Dekalin krystallisiert nicht gerade rasch. Beim *cis-β*-Dekalol 17° bildet sich nach längerem Verweilen in einer Kältemischung bei −18° eine ziemlich große Anzahl Kerne, die aber sowohl bei dieser Temperatur, wie auch bei höherer, nur sehr langsam heranwachsen; die vollständige Krystallisation von 2 g dauerte etwa 1 Stunde.

[1]) Vgl. Qvist, A. 417, 294 (1918).

Digitized by Google

Dagegen setzt die Krystallisation rasch ein, wenn die nur wenig über den Schmelzpunkt, auf 17,8°—18°, erwärmte Flüssigkeit, in der sich noch etwas krystallisiertes Dekalol befindet, auf eine dicht unter dem Schmelzpunkt liegende Temperatur, schon 17,0° oder noch besser 15° oder 16° abgekühlt wird; sie krystallisiert dann viel rascher wieder. Der Schmelzpunkt der vorliegenden Probe, die durch Verseifen des oftmals umkrystallisierten Phtalsäureesters 153°, Verestern mit Oxalsäure und Wiederverseifen des fünfmal umkrystallisierten Oxalats gewonnen und im Vakuum destilliert worden war, lag dicht oberhalb 17°.

Die Eigenschaften der β-Dekalone und β-Dekalole und ihrer Derivate sind der Kürze halber in einer Übersicht zusammengestellt.

cis-β-Reihe.

Dekalon, Schmelzp. −14°, Siedep.$_{746}$ 244°, V.W. 1402,8 Cal. pro Mol.

$d_4^{19,0} = 1{,}0039$, daraus $d_4^{20} = 1{,}0029$.

$n_\alpha = 1{,}48874$, $n_D = 1{,}49218$ (19,2°), $n_\beta = 1{,}49804$, $n_\gamma = 1{,}50328$ bei 19,0°

$M_\alpha = 43{,}72$, $M_D = 43{,}99$, $M_\beta = 44{,}42$, $M_\gamma = 44{,}81$.

EM −0,08, −0,00, −0,05, −0,07.

	Dekalol, Schmelzp. 105°. Siedep.$_{746}$ 242,5—243°.	*Dekalol*, Schmelzp. 17° Siedep.$_{746}$ 242,5—243°.
Phenylurethan	134°	102°
Saurer Phtalsäureester	ölig	153°
Saurer Bernsteinsäureester	80°	—
Benzoesäureester	57—58°	—
Oxalsäureester	120°	131—132°

trans-β-Reihe.

Dekalon, Schmelzp. +6°, Siedep.$_{746}$ 238°, V.W. 1400,1 Cal. pro Mol.

$d_4^{19,0} = 0{,}9771$ daraus $d_4^{20} = 0{,}976$.

$n_\alpha = 1{,}47866$, $n_D = 1{,}48215$, $n_\beta = 1{,}48768$, $n_\gamma = 1{,}49307$ bei 19,2°.

$M_\alpha = 44{,}13$, $M_D = 44{,}40$, $M_\beta = 44{,}84$, $M_\gamma = 45{,}25$.

EM +0,33, +0,41, +0,37, +0,37.

	Dekalol, Schmelzp. 75°. Siedep.$_{746}$ 236°	*Dekalol*, Schmelzp. 53°. Siedep.$_{746}$ 230—231°
Phenylurethan	165°	99°
Saurer Phtalsäureester	180°	ölig
Saurer Bernsteinsäureester	81°	—
Benzoesäureester	48°	—
Oxalsäureester	147°	143°

Analysen.

Phenylurethane: I. des *cis-β-Dekalols* 17°, Schmelzp. 102°: 3,688 mg Subst.: 0,176 ccm N_2 (21°, 764,5 mm).

Digitized by Google

II. des *trans-β-Dekalols* 53°, Schmelzp. 99°:
3,034 mg Subst.: 0,146 ccm N_2 (21°, 736 mm).
$C_{17}H_{23}O_2N$ Ber. N 5,13 Gef. N 5,57, 5,41.

Saurer Bernsteinsäureester des Dekalols 75°, Schmelzp. 81°:
4,923 mg Subst.: 11,890 mg CO_2, 3,85 mg H_2O.
$C_{14}H_{22}O_4$ Ber. C 66,12 H 8,72
Gef. „ 65,88 „ 8,75.

Saure Phtalsäureester: I. des *cis-β-Dekalols* 17°, Schmelzp. 153°:
0,1374 g Subst.: 0,3598 g CO_2, 0,0892 g H_2O.
II. des *trans-β-Dekalols* 75°, Schmelzp. 180°:
0,1007 g Subst.: 0,2627 g CO_2, 0,0626 g H_2O.
$C_{11}H_{22}O_4$ Ber. C 71,52, H 7,29
Gef. I. „ 71,44, II. 71,17 „ I. 7,27, II. 6,95.

Neutrale Oxalsäureester: I. des *cis-β-Dekalols* 105°, Schmelzp. 120°:
5,117 mg Subst.: 13,650 mg CO_2, 4,31 mg H_2O.
II. des *cis-β-Dekalols* 17°, Schmelzp. 131—132°:
5,022 mg Subst.: 13,400 mg CO_2, 4,25 mg H_2O.
III. des *trans-β-Dekalols* 75°, Schmelzp. 147°:
5,123 mg Subst.: 13,710 mg CO_2, 4,31 mg H_2O.
IV. des *trans-β-Dekalols* 53°, Schmelzp. 143°:
5,100 mg Subst.: 13,580 mg CO_2, 4,27 mg H_2O.

$C_{22}H_{34}O_4$	Ber. C 72,92				H 9,45				
		I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.
	Gef. „	72,75,	72,77,	72,99,	72,62	„ 9,43,	9,47,	9,42,	9,37.

β-Dekalylamine.

cis-β-Dekalylamine. Das bei der katalytischen Hydrierung entstehende Amin gibt die bereits früher beschriebene Acetylverbindung vom Schmelzp. 154° in reinem Zustande. Mit konz. Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr bei 130° verseift, liefert dies Acetyldekalylamin das Hydrochlorid des Amins, aus dem durch Alkalischmachen und Ausäthern das freie Amin zurückgewonnen wird; mit Benzoesäureanhydrid in ätherischer Lösung umgesetzt, gibt das Amin eine Benzoylverbindung vom Schmelzp. 202°. Durch Verseifen unter den für die Acetylverbindung angegebenen Bedingungen wird das Amin unverändert zurückerhalten; mit Essigsäureanhydrid entsteht wieder das Acetyldekalylamin, von dem ausgegangen wurde, Schmelzp. 154°.

Das bei der alkalischen Reduktion, die in der früher beschriebenen Weise durchgeführt wurde, erhaltene Amin

Digitized by Google

gibt bei der Behandlung mit Benzoesäureanhydrid (5 g Amin in 25 ccm Äther, dazu 5 g Benzoesäureanhydrid in 25 ccm Äther) eine in Äthylalkohol schwerlösliche Benzoylverbindung, schuppenförmige, glänzende Krystalle vom Schmelzp. 202°, die mit dem bereits beschriebenen Benzoyldekalylamin identisch sind. Aus den stark eingeengten alkoholischen Mutterlaugen erhält man eine zweite Krystallfraktion, die am besten durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt wird, glaswollartige Krystalle vom Schmelzp. 218°. Sie werden durch Natronlauge zersetzt und sind das Benzoat desselben Amins. Die Benzoylverbindung des isomeren Amins steckt quantitativ in den ätherischen Mutterlaugen. Erst aus hochsiedendem Petroläther, dann aus Aceton umkrystallisiert, schmilzt sie bei 127°.

Analysen der Benzoylverbindungen.

I. Schmelzp. 202°: 0,2057 g Subst.: 9,65 ccm N_2 (19°, 767 mm).
II. Schmelzp. 127°: 3,641 mg Subst.: 0,180 ccm N_2 (18,6°, 733 mm).

$C_{17}H_{23}ON$ Ber. N 5,45
Gef. I. „ 5,53 II. 5,56.

Benzoat, Schmelzp. 218°.

4,193 mg Subst.: 0,198 ccm N_2 (17,8°, 730 mm).

$C_{17}H_{25}O_2N$ Ber. N 5,09 Gef. N 5,32.

trans-Dekalylamine.

trans-Dekalonoxim. 120 g Dekalon, in 240 ccm Methylalkohol gelöst, werden mit einer Lösung von 120 g Natriumacetat und 120 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 240 ccm Wasser versetzt. Die Umsetzung ist quantitativ; nach 12 Stunden ist kein Geruch nach Dekalon mehr wahrzunehmen. Das Oxim erstarrt nur sehr langsam, am besten nach dem Anspritzen mit Äther, und ist nicht einheitlich, auch nach der Destillation im Vakuum bleibt es teilweise zähölig. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Krystalle vom ungefähren Schmelzp. 62°; erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther steigt der Schmelzpunkt auf 76°. Anscheinend liegt ein Gemisch zweier stereoisomerer Oxime vor.

Digitized by Google

Die *alkalische Reduktion* wurde wie beim *cis*-Oxim in absolut alkoholischer Lösung mit Natrium durchgeführt. Das entstandene Amin wurde im Vakuum destilliert, Siedep.$_{14}$ 100° (Siedep.$_{746}$ 223–224°). In einer Kältemischung erstarrt es leicht zu Krystallen vom Schmelzp. +7°. Trotzdem ist es nicht ganz einheitlich. Durch Umsetzen mit Benzoesäureanhydrid wird als Hauptprodukt eine Benzoylverbindung vom Schmelzp. 174° erhalten, in den letzten Mutterlaugen finden sich aber Krystalle vom Schmelzp. 147°; sie sind wohl ein Gemisch der bei 174° und 177° schmelzenden Benzoylverbindungen.

Beim Acetylieren hat Leroux eine Acetylverbindung vom Schmelzp. 173° erhalten. Mentzel[1]) erhielt beim Umsetzen des Amins mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung, die in rohem Zustande bei 166—169°, einmal umkrystallisiert, bei 173° schmolz. Bei Wiederholung des Versuchs gelang es jedoch Kamenz[2]) nicht, diese Verbindung zu erhalten; das von ihm dargestellte Acetylderivat schmolz roh bei 157—159°, nach dem Umkrystallisieren bei 163° und veränderte auch bei weiteren Umkrystallisieren den Schmelzpunkt nicht mehr. Dieselbe Acetylverbindung vom Schmelzp. 163° entstand auch, als durch Verseifen der reinen Benzoylverbindung Schmelzp. 174° — mit konz. Salzsäure bei 130° oder 200° — wiedergewonnenes Amin, das beim Benzoylieren eine vollkommen einheitliche Benzoylverbindung Schmelzp. 174° lieferte, unter verschiedenen Bedingungen mit Essigsäureanhydrid acetyliert wurde. Die Verseifung der Acetylverbindung, Schmelzp. 163°, gibt ein einheitliches Amin, Benzoylverbindung Schmelzpunkt 174° (Mischschmelzpunkt).

Die *katalytische Hydrierung* des *trans*-Dekalonoxims wurde, wie früher beschrieben, nach Willstätter mit Platinmohr in Eisessiglösung durchgeführt. Das isolierte Amin, Siedepunkt$_{14}$ 100°, erstarrt selbst bei langem Verweilen in Äther–Kohlensäure nicht. Mit Benzoesäureanhydrid in ätherischer Lösung umgesetzt, gibt es ein Gemisch von Benzoylverbindungen, von denen eine in Alkohol besonders schwer löslich ist, schwerer als die Benzoylverbindung Schmelzp. 174°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren bis zur Schmelzpunktskonstanz schmilzt sie bei 177°, Mischschmelzpunkt mit Benzoylverbindung 174°: 149—166°. Aus den stark ein-

[1]) Diss. Göttingen 1925. [2]) Diss. Göttingen 1927.

Digitized by Google

geengten Mutterlaugen kommen, wie bei der alkalischen Reduktion, aber in größerer Menge Krystalle vom Schmelzpunkt 147°.

Neben diesen beiden Krystallfraktionen findet man noch höher als 177° schmelzende Anteile, deren Schmelzpunkt bis auf 217° zu bringen ist; es handelt sich hier jedoch nicht um ein benzoyliertes Amin, sondern um das benzoesaure Salz des in größerer Menge entstandenen Dekalylamins, das durch verdünnte Lauge zerlegt wird.

Beim Verseifen der Benzoylverbindung, Schmelzp. 177°, mit Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr bei 130—140° wird ein Amin erhalten, das in Äther–Kohlensäure nur langsam erstarrt; das einmal erstarrte Amin schmilzt jedoch innerhalb eines kleinen Temperaturintervalles bei −47°; es siedet bei 222°, 746 mm. Sein Geruch ist sehr deutlich von dem des Isomeren verschieden, es riecht weniger scharf und weniger unangenehm. Mit Benzoesäureanhydrid umgesetzt, gibt es wieder die einheitliche Benzoylverbindung 177° (Mischschmelzpunkt), mit Essigsäureanhydrid die bereits früher beschriebene Acetylverbindung, die in reinem Zustande bei 130° schmilzt. Auch wenn das Verseifen der Benzoylverbindung — oder auch der Acetylverbindung — durch 6 stündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure bei 200° bewirkt wird, erhält man stets das gleiche Amin, was an der Bildung der einheitlichen Benzoyl- wie Acetylverbindung erkannt wird. Eine Umlagerung der NH_2-Gruppe tritt hier ebenso wenig ein wie bei dem isomeren *trans*-Dekalylamin.

Analysen der Benzoylverbindungen.

I. Schmelzp. 174°: 4,105 mg Subst.: 0,194 ccm N_2 (18°, 763 mm).
II. Schmelzp. 177°: 3,259 mg Subst.: 0,157 ccm N_2 (21°, 736 mm).
III. Schmelzp. 147°: 3,676 mg Subst.: 0,175 ccm N_2 (19°, 765 mm).

$C_{17}H_{23}ON$ Ber. N 5,45
Gef. I. „ 5,56 II. 5,42 III. 5,60.

Acetylverbindungen.

I. Schmelzp. 163°: 4,693 mg Subst.: 0,296 ccm N_2 (21°, 736 mm).
II. Schmelzp. 130°: 4,126 mg Subst.: 0,263 ccm N_2 (21°, 745 mm).

$C_{12}H_{21}ON$ Ber. N 7,18
Gef. I. „ 7,09 II. 7,25

Digitized by Google

Dekalylaminbenzoat, Schmelzp. 217°.

5,094 mg Subst.: 13,870 mg CO_2, 4,13 mg H_2O. — 4,207 mg Subst.: 0,195 ccm N_2 (20°, 736 mm).

$C_{17}H_{25}O_2N$	Ber.	C 74,18	H 9,09	N 5,09
	Gef.	„ 74,28	„ 9,07	„ 5,23.

Die Umsetzungen der Amine mit salpetriger Säure sollen in anderem Zusammenhang ausführlicher beschrieben werden.

Verbrennungswärmen.[1])

Die Verbrennungswärme der beiden isomeren β-Dekalone war bislang nur an 2 Präparaten bestimmt und auffallenderweise für gleich befunden worden, während die Dekaline erhebliche Unterschiede aufwiesen. Herr Professor Roth hat nun noch eine Reihe weiterer Präparate verbrannt, die weniger gut übereinstimmende Werte gaben als bei den Dekalinen, obwohl letztere nach der weniger genauen Methode, „geschützt" verbrannt werden mußten. Für die Unregelmäßigkeiten ist also die Beschaffenheit der Präparate verantwortlich zu machen, die anscheinend trotz sorgfältigster Reinigung nicht immer einwandfrei war, wie die namentlich beim *cis*-β-Dekalon wesentlich auseinandergehenden physikalischen Konstanten zeigen. Alle Präparate waren durch Oxydation von Dekalol, Schmelzp. 105° bzw. 75°, mit Chromsäure in Eisessiglösung gewonnen worden. Die Reinigung erfolgte stets über die Semicarbazone, die umkrystallisiert, mit Oxalsäure zerlegt, mit Wasserdampf übergetrieben und dann im Vakuum unter Abtrennung eines reichlichen Vor- und Nachlaufes destilliert und sofort in Glasröhrchen eingeschmolzen wurden. *cis*- und *trans*-Dekalon II mußten freilich bis zu ihrer Verbrennung ½ Jahr so liegen. Die Präparate *cis*-IV und *trans*-III wurden daher besonders sorgfältig dargestellt; aus je 40 g Semicarbazon wurden die Ketone regeneriert, langsam im Vakuum unter Abtrennung von 7 g Vorlauf und 7 g Nachlauf destilliert, die Mittelfraktion zur Hälfte sofort eingeschmolzen und nach knapp 8 Tagen von Professor Roth verbrannt, die andere Hälfte zur Bestimmung der übrigen physikalischen Konstanten verwandt. Die mit ihnen erhaltenen Werte dürften daher, zumal sie mit den Präparaten I gut übereinstimmen, als zuverlässig angesehen werden. Im folgenden sind die physikalischen Konstanten der zur Verbrennung gelangten Präparate zusammengestellt (*cis*-IV und *trans*-III s. oben).

		d_D^t	n_D^t	M_D	V-W.
cis-β-Dekalon	I:	1,0039 (21,0°)	1,49180 (21,0°)	43,95	9206
	II:	1,0060 (18,0°)	1,49402 (16,8°)	43,97	9193
	III:	1,0070 (15,0°)	1,49524 (14,0°)	44,05	9210

[1]) Einzelheiten über die Bestimmungen wird Herr Prof. Roth veröffentlichen.

Digitized by Google

		d_D^t	n_D^t	M_D	V-W.
trans-β-Dekalon	I:	0,9797 (15,7°)	1,48188 (19,0°)[1])	44,41	9206
	II:	1,9784 (16,7°)	1,48360 (16,2°)[1])	44,43	9179.

Das aus technischem Dekalin herausfraktionierte *trans*-Dekalin war durch oftmalige Fraktionierung im Birektifikator aus 15 Litern technischem Dekalin gewonnen worden. Hierbei zeigte sich, daß die am niedrigsten siedenden Fraktionen einen scharf riechenden Bestandteil in sehr geringer Menge enthielten (aus den 15 Litern wurden 3,5 ccm vom Siedep. 155—175° erhalten); es wurde deshalb jedesmal ein reichlicher Vorlauf verworfen. Die zur Verbrennung gelangte Fraktion betrug 70 ccm und hatte folgende Konstanten:

Schmelzp. −32,5—31,5°. $d_4^{12,8} = 0{,}8763$; $n_D^{12,8} = 1{,}47314$; daraus $d_4^{20} = 0{,}869$; $n_D^{20} = 1{,}4699$.

Verbrennungswärme 10824 cal pro g.

Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme III: Die Stereoisomerie des Hydrindans und seiner Derivate I;

von *Walter Hückel* und *Hermann Friedrich.*

[Aus dem Allgemeinen chemischen Universitätslaboratorium Göttingen.]

(Eingelaufen am 2. Oktober 1926.)

Mit 2 Figuren im Text.

Die Tatsache, daß zwei Kohlenstoffringe nicht nur, wie man früher vielfach anzunehmen geneigt war, in *cis*-, sondern auch in *trans*-Stellung verknüpft sein können, ist durch die Arbeiten über die Stereoisomerie des *Dekalins*[2]) als fest-

[1]) Erst nach längerer Zeit, nicht unmittelbar nach der Destillation bestimmt. Der A. 441, 20 angegebene Brechungsindex 1,48088 ist ein Druckfehler, ebenso $M_D = 44{,}34$. Aus den Originalwerten von Leroux berechnet sich $M_D = 44{,}41$, nicht 44,36.

[2]) A. 441, 1 (1925).

Digitized by Google

stehend zu betrachten. Es bleibt aber dabei vorläufig noch die Frage offen, ob über diesen nun eingehend studierten Fall hinaus Verknüpfung zweier Ringe in *trans*-Stellung möglich ist. Die Modellbetrachtungen nach Mohr[1]) ergeben für das *cis*- wie das *trans*-Dekalin in gleicher Weise ein vollkommen spannungsfreies Modell. Bei andern bicyclischen Ringkombinationen, bei denen wie im Dekalin die Verknüpfung an benachbarten Kohlenstoffatomen stattfindet, ist das aber nicht immer der Fall. Die hierher gehörigen Fälle sind theoretisch bereits von Windaus und Hückel[2]) in einer Arbeit: „Die Anwendung der Spannungstheorie auf das Ringsystem des Cholesterins" besprochen und z. T. auch zahlenmäßig durchgerechnet worden.

So unterscheidet sich z. B. die Kombination von Sechsring mit Fünfring, die dem nächst niederen Homologen des Dekalins, dem Hydrindan[3]), zugrunde liegt, bei einer Modellbetrachtung von der Kombination zweier Sechsringe: Das Modell der *trans*-Form weist infolge Verzerrung des Fünfringes eine merkliche Spannung auf, indem eines der Fünfring-Atome aus der ebenen Anordnung herausgehoben ist; die *cis*-Form dagegen ist praktisch ebenso spannungsfrei wie der isolierte ebene Fünfring. (Siehe Figg. 1 u. 2 S. 134.)

Es bleibt also zu untersuchen:

Ob entweder 1. die von der konsequent angewandten Spannungstheorie in ihrer von Sachse und Mohr erweiterten Form die im Falle des *trans*-Hydrindans zu erwartende Spannung so groß ist, daß die Bildung einer so gespannten Verbindung nicht mehr möglich ist; oder ob

---

[1]) J. pr. [2] 98, 321 (1918); B. 55, 230 (1922).

[2]) Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1921.

[3]) Die Bezeichnung „Indan", an deren Anwendung auf das vollständig hydrierte Inden man auch denken könnte, ist bereits für das Dihydroinden vergeben, das unglücklicherweise noch „Hydrinden" heißt. Wählt man die Bezeichnung „Hydrindan" für das Perhydrinden, so muß dann der sonst in gleicher Bedeutung mit Indan gebrauchte Name Hydrinden diese Bedeutung verlieren und für die einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_9H_{14} vorbehalten bleiben. Die Abkürzung „Hydan" für „Hydrindan", die man vielleicht in Erwägung ziehen könnte, klingt wenig schön.

Digitized by Google

2. die *trans*-Form zwar existenzfähig ist, aber die in ihr herrschende Spannung durch ihr *chemisches* und *physikalisches* Verhalten erkennen läßt, oder ob endlich

3. letzteres nicht der Fall ist, womit eine allgemeine Anwendbarkeit der Spannungstheorie auf bicyclische Ringsysteme nicht zulässig wäre, und man nach anderen oder

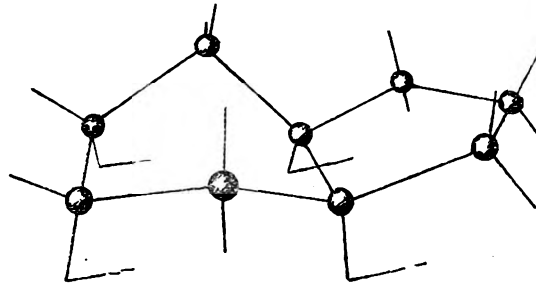


Fig. 1. *cis*-Hydrindan.

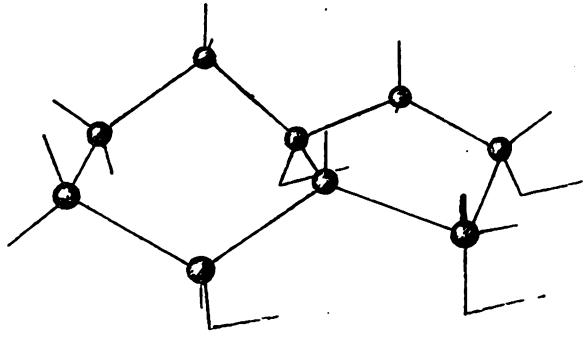


Fig. 2. *trans*-Hydrindan.

zum mindesten ergänzenden theoretischen Vorstellungen zu suchen hätte.

Die bisher außer der Kombination zweier Sechsringe bekannten, in *trans*-Stellung verknüpften Ringsysteme sind heterocyclischer Natur und lassen keinen Analogieschluß auf carbocyclische zu: Im *trans*-Hexahydrophtalsäure-anhydrid sind zwar Sechs- und Fünfring miteinander in *trans*-Stellung verknüpft, und es ist die Umlagerung in die *cis*-Form bei

Digitized by Google

200° bekannt, aber das darf, wie schon früher[1]) hervorgehoben wurde, nicht als Beweis für eine merkliche Spannung des Fünfrings angesehen werden, da auch das „spannungsfreie" *cis*-α-Dekalon sich in das spannungsfreie *trans*-α-Dekalon umlagert. Während aber jedenfalls hier die Bildung eines heterocyclischen Fünfringes in *trans*-Stellung aus einer monocyclischen Verbindung mit Seitenketten erfolgt, so bleibt diese Reaktion in andern Fällen aus, in denen man die Bildung eines *trans*-Fünfrings erwarten könnte: Die Glykole, die zwei benachbarte Hydroxylgruppen an einem Sechsring in *trans*-Stellung enthalten (Cyclohexandiol, Tetrahydro-naphtalindiol), bilden keine Acetonverbindungen mit heterocyclischem Fünfring, während die entsprechenden *cis*-Glykole dazu befähigt sind (wenn auch nicht in dem Maße wie die entsprechenden *cis*-Diole eines Fünfrings).[2]) Die Bildung der Acetonverbindung aus *trans*-Cycloheptandiol, die Derx[3]) gefunden hat, kann hier nicht zum Vergleich herangezogen werden, denn an einen Siebenring läßt sich — anders als an den Sechsring — ein Fünfring spannungsfrei sowohl in *cis*- wie auch in *trans*-Stellung anschließen, wie Derx gezeigt hat.

Es bleibt also danach recht ungewiß, wie sich das rein carbocyclische Ringsystem des Hydrindans verhalten wird, und deshalb wurde dessen Synthese, ausgehend von Stoffen, die sicher im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie zueinander stehen, in Angriff genommen.

Als Ausgangsmaterial kommen *cis-trans*-isomere Dicarbonsäuren in Frage, die sich durch thermische Zersetzung der Kalksalze, durch Destillation mit Essigsäureanhydrid, durch Esterkondensation nach Dieckmann in cyclische Ketone überführen lassen, und zwar die *Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure* und die *Cyclohexan-1,2-diessigsäure*. Bei der

---

[1]) A. **441**, 7 (1925).

[2]) Hermans, Ph. Ch. **113**, 337 (1924).

[3]) R. 41, 312 (1922). Da mir seinerzeit die Originalarbeit von Derx nicht zugänglich war, ist bedauerlicherweise in meiner ersten Arbeit, A. **441**, S. 3, dieses Zitat vergessen und nur die Zusammenfassung von Böeseken erwähnt worden.

Digitized by Google

ersteren ist jedoch zu befürchten, daß infolge der α-ständigen Carboxylgruppe leicht eine Umlagerung eintritt[1]); deshalb kommen zunächst die *cis*- und *trans*-Cyclohexandiessigsäure, die beide bekannt sind, als Ausgangsmaterial in Betracht. Sie stehen sicher im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie zueinander, denn die *cis*-Säure, Schmelzp. 159—161°, entsteht neben der *cis*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure bei der Oxydation von *cis*-β-Dekalol, Schmelzp. 105°, die *trans*-Säure, Schmelzp. 167°, neben *trans*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure analog aus *trans*-β-Dekalol, Schmelzp. 75°.

Nun ist aber die *cis*-Struktur des *cis*-Dekalin genannten Kohlenwasserstoffs, und ebenso die *trans*-Struktur des isomeren Dekalins als solche noch nicht mit absoluter Sicherheit bewiesen; die Bezeichnung der beiden sterischen Reihen erfolgte lediglich aus Analogiegründen nach der Auwers-Skitaschen Regel.[2]) Eine absolute Konfigurationsbestimmung, wie sie Werner und Conrad[3]) bei den Hexahydrophtalsäuren durchgeführt haben, indem sie die der Traubensäure entsprechende *trans*-Form in optische Antipoden zerlegten, während die der Mesoweinsäure entsprechende *cis*-Form unspaltbar war, ist beim Dekalin selbst nicht möglich, weil *cis*- wie *trans*-Form vollkommen symmetrische Moleküle ohne Asymmetriezentren darstellen. Dagegen liegen bei den beiden Cyclohexan-1,2-diessigsäuren die Verhältnisse wie bei den beiden Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuren; sie enthalten wie diese zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, sind aber im übrigen symmetrisch gebaut. Die *trans*-Form muß also in optische Antipoden spaltbar sein. Gelingt diese Spaltung bei der bisher *trans*-Cyclohexandiessigsäure genannten Säure, so ist damit gleichzeitig die *trans*-Konfiguration des Dekalols 75° und weiter die Konfiguration der Dekaline überhaupt bewiesen.

So muß der Synthese des Hydrindans eine Klarstellung der Konfiguration der Dekaline und ihrer Derivate zur Seite gehen. Ein Weg dazu ist also die Spaltung der *trans*-Cyclohexandiessigsäure.

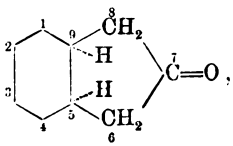
[1]) Hückel und Goth, A. 441, 35 (1925); B. 58, 447 (1925).
[2]) A. 441, 6 (1925). [3]) B. 32, 3046 (1899).

Digitized by Google

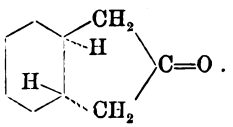
Auch an Verbindungen, die das bicyclische Ringsystem des Dekalins noch enthalten, würde sich im Prinzip ein Beweis erbringen lassen, wenn ein Ring symmetrisch substituiert ist, doch dürfte sich die experimentelle Durchführung sehr umständlich gestalten. Z. B. muß das *trans*-Δ_2-Octalin in zwei optischen Antipoden existieren, während die *cis*-Form eine Mesoform ist; vom inaktiven *trans*-Δ_2-Octalin ausgehend kann man nur ein Oxyd, und zwei Glykole erhalten, während das *cis*-Δ_2-Octalin zwei Oxyde und drei Glykole geben muß.

Ein weiterer, vollkommen einwandfreier Konfigurationsbeweis ergibt sich aus der Zahl der möglichen *Hydrindanole*.

Der unspaltbaren *cis*-Säure entspricht ein nicht spaltbares *cis*-Hydrindanon, der spaltbaren *trans*-Säure ein spaltbares *trans*-β-Hydrindanon, da die Symmetrieverhältnisse der Säuren denen der Ketone vollständig entsprechen.



cis-β-Hydrindanon [1])



trans-β-Hydrindanon

Beim Übergang vom Keton zum sekundären Alkohol liegen nun für *cis*- und *trans*-Form die Verhältnisse verschieden.

Bei der *trans*-Form sind die beiden schon vorhandenen Asymmetriezentren gleichwertig, d. h. die Kohlenstoffatome 5 und 9 besitzen den gleichen Drehsinn. Durch die Einführung eines Hydroxyls in C_7, das symmetrisch zu den Asymmetriezentren 5 und 9 liegt, wird nun in 7 kein neues Asymmetriezentrum geschaffen, da von den vier Substituenten des C_7: —OH, H und die Ringglieder C_6 und C_8—, die beiden letzteren wegen des gleichen Drehungssinns von 5 und 9 identisch sind. Beim Übergang der beiden optischen Antipoden des *trans*-Ketons zum Alkohol kann aus jeder Form also nur *ein* Alkohol entstehen, da bei der Reduktion *kein* neues Asymmetriezentrum geschaffen wird. Aus der Racem-

[1]) Die Bezifferung der Kohlenstoffatome ist so gewählt, wie sie bei dem entsprechenden Ringsystem im Cholesterin und in den Gallensäuren üblich ist.

Digitized by Google

form des Ketons kann deshalb nur *ein* racemischer Alkohol entstehen.

Werden dagegen im *cis*-Keton an Stelle des Ketonsauerstoffs die beiden Substituenten H und OH eingeführt, so entsteht diesmal ein *neues Asymmetriezentrum.* Denn die beiden vorhandenen Asymmetriezentren 5 und 9 sind nicht gleichwertig, da das eine dieser beiden C-Atome den entgegengesetzten Drehsinn aufweist wie das andere (so kommt ja die innere Kompensation zustande). Von den vier Substituenten des C_7: —H, OH und die Ringglieder C_6 und C_8—, sind also diesmal C_6 und C_8 wegen des verschiedenen Drehungssinns der an ihnen hängenden Kohlenstoffatome 5 und 9 nicht identisch. Das Kohlenstoffatom 7 hat also vier *verschiedene* Substituenten, und ist damit ein neues Asymmetriezentrum. Wenn also Wasserstoff an die C=O-Bindung des *cis*-Ketons tritt, können infolgedessen H und OH auf zwei verschiedene Weisen mit C_7 in Bindung treten, wobei beide Male der Drehungssinn der an C_7 haftenden Gruppen entgegengesetzt ist. Da von zweien von diesen substituierenden Gruppen, 6 und 8, der Drehungssinn gleich, aber entgegengesetzt ist, so ist damit auch C_7, ebenso wie vorher im Keton C_5 und C_9, mit vier Substituenten verbunden, von denen sich zwei *nur* durch das Vorzeichen ihrer Drehung unterscheiden. Das gesamte System mit den drei Asymmetriezentren 5, 9 und 7 ist also wegen der symmetrischen Lage von C_5 und C_9 zu C_7 ebenfalls vollständig innerlich kompensiert, und die beiden aus dem Keton entstehenden Alkohole müssen daher ebensowenig spaltbar sein wie das Keton selbst.

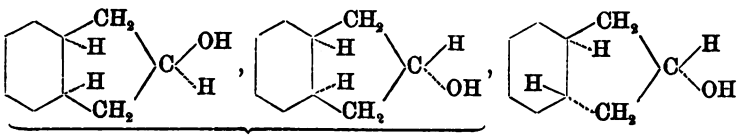
Nach diesen Überlegungen, deren Folgerungen am Modell klar hervortreten, gibt es also in der *trans*-Reihe eine Racemform des *trans*-Hydrindanols, die sich in zwei spiegelbildliche Isomere spalten läßt, in der *cis*-Reihe dagegen zwei Mesoformen des *cis*-Hydrindanols.

Man kann sich dies auf einfachere Weise auch so klar machen und durch Projektionsformeln darstellen:

Stellt man aus dem *cis*-Keton den Alkohol dar, so kann der Wasserstoff der sekundären Alkoholgruppe einmal auf die gleiche Seite

Digitized by Google

des Ringsystems treten, wie die beiden *cis*-Wasserstoffatome der Verzweigungskohlenstoffatome 5 und 9, das andere Mal auf die entgegengesetzte Seite. Beide Moleküle sind nicht identisch, es gibt also zwei *cis*-Alkohole. Beim *trans*-Hydrindanol steht immer die OH-Gruppe auf der gleichen Seite wie ein Wasserstoffatom eines Verzweigungsatoms; es gibt nur einen *trans*-Alkohol.



cis-Hydrindanole *trans*-Hydrindanol

Die Antwort der Versuchsergebnisse auf die hier aufgeworfenen Fragen ist folgende.

cis- und *trans*-Cyclohexan-1,2-diessigsäure, die außer durch Dekaloloxydation auch bei der katalytischen Hydrierung der o-Phenylendiessigsäure entstehen, liefern bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid nach Blanc Ketone, die verschieden sind; die Esterkondensation nach Dieckmann gibt verschiedene Ketocarbonester, deren Ketonspaltung zu den erwähnten Ketonen führt. Unterschiede in der Leichtigkeit der Bildung sind nicht festzustellen, die Ausbeuten an *cis*- und *trans*-Hydrindanon sind dieselben. Die Struktur der beiden Hydrindanone wird durch oxydativen Abbau erwiesen, bei dem *cis*- bzw. *trans*-Form der Cyclohexan-1-essig-2-carbonsäure entstehen, die sich über ihr Anhydrid gegenseitig ineinander umlagern lassen[1]); die Struktur des *cis*-Hydrindanons wird außerdem durch die Bildung bei der katalytischen Hydrierung des β-Indanons erhärtet.

Die Konfiguration der Ketone ergibt sich aus dem Verhalten bei der Reduktion:

Das aus der „*cis*"-Cyclohexan-diessigsäure vom Schmelzpunkt 159—161° entstehende „*cis*"-β-Hydrindanon vom Schmelzp. +10° gibt bei der katalytischen Reduktion zwei Alkohole, einen, dessen *Phenylurethan* bei 102—103° schmilzt, in überwiegender Menge, den andern, *Phenylurethan* Schmelz-

[1]) Windaus, Hückel und Reverey, B. 56, 91 (1923).

Digitized by Google

punkt 82°, in geringer Menge. Letzterer ist bei der alkalischen Reduktion das Hauptprodukt.

Das aus der „*trans*"-Cyclohexan-diessigsäure vom Schmelzp. 167° entstehende „*trans*"-*β*-Hydrindanon vom Schmelzp. −12° gibt bei der katalytischen Hydrierung ein vollkommen einheitliches *trans*-*β*-Hydrindanol vom Schmelzpunkt +17°, Phenylurethan 114°.

Hiermit steht in Übereinstimmung, daß die „*trans*"-Cyclohexan-diessigsäure vom Schmelzp. 167° sich mit Hilfe des Cinchonidinsalzes leicht in zwei optische Antipoden vom Schmelzp. 148—150° spalten läßt.

Diese Tatsachen lassen keinen Zweifel mehr an der Richtigkeit der bisherigen Zuordnung der beiden Dekaline zur *cis*- und *trans*-Reihe und stellen die Konfiguration der Dekalinisomeren und aller sich von ihnen ableitenden Abkömmlinge, also auch der Hydrindane und der Cyclohexan-dicarbonsäuren, absolut sicher.

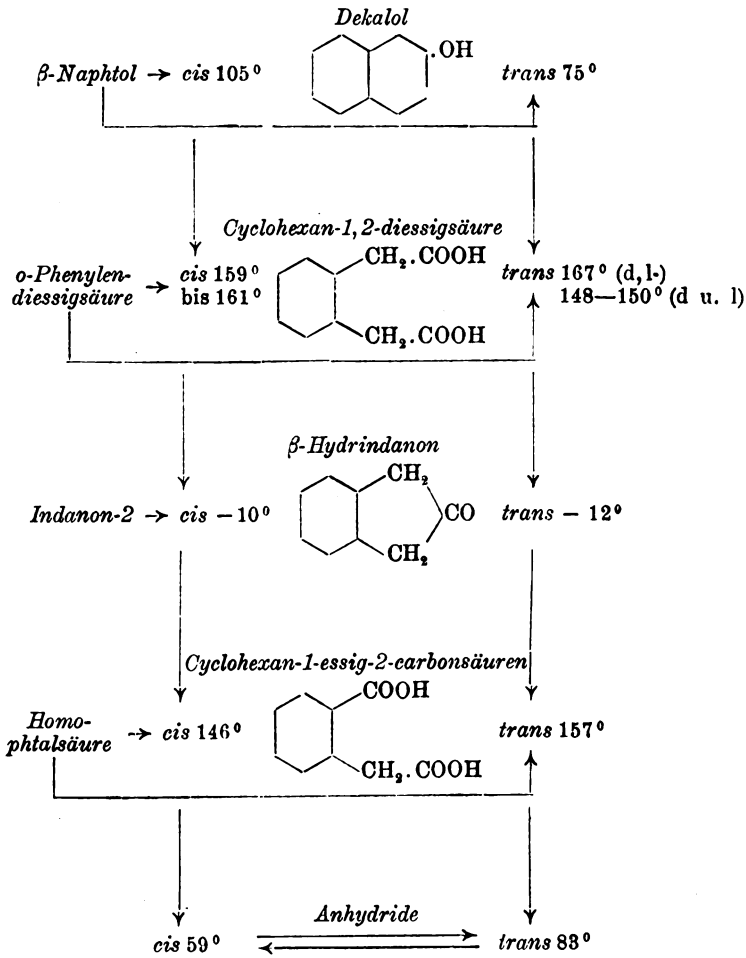
Die erforschten Beziehungen sind in nebenstehendem Schema zusammengestellt.

Die Ergebnisse der oben kurz wiedergegebenen Versuche zeigen, daß das *cis*- wie das *trans*-*β*-Hydrindanon — ebenso wie die *cis*-*trans*-isomeren *β*-Dekalone — durchaus beständige Verbindungen sind, deren chemisches Verhalten keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer „Spannung" im Sinne von Baeyer ergibt. Das gleiche wird naturgemäß auch für die Stammkohlenwasserstoffe, die Hydrindane, gelten, die in sterisch einheitlichem Zustande erst noch dargestellt werden sollen. Die Entscheidung über die eingangs erörterten Möglichkeiten 2 und 3 kann mithin nur auf physikalisch-chemischem Wege erfolgen durch Bestimmung der *Verbrennungswärme*. Bei monocyclischen Verbindungen kommt bekanntlich[1]) die „Spannung" des Drei- und Vierrings — die allerdings erheblich größer ist als die eines *trans*-Fünfrings am Sechsring — in einer deutlichen Erhöhung der Verbrennungswärme in einer der Spannungs-

[1]) B. 53, 1277 (1920).

Digitized by Google

theorie entsprechenden Weise zum Ausdruck. Die Untersuchung bicyclischer Systeme ist von Roth und Östling[1]) an meist verhältnismäßig kompliziert gebauten Terpen-



verbindungen vorgenommen worden und hat daher kein einfaches Bild der Energieverhältnisse gegeben. Immerhin

[1]) B. 46, 309 (1913).

Digitized by Google

erscheint beachtenswert, daß der Campher[1]), dessen Modell eine mäßige Spannung aufweist, eine deutlich höhere (um etwa 8—9 Cal) molare Verbrennungswärme hat als das isomere, spannungsfreie *cis*-β-Dekalon; aus dem chemischen Verhalten des Camphers (z. B. Leichtigkeit der Bildung aus Homocamphersäure) läßt sich dagegen nicht auf eine Spannung im Molekül schließen.

Die Spannung des Camphermodells, gemessen durch die Valenzablenkung in der von Baeyer bei monocyclischen Verbindungen durchgeführten Weise, ist nun etwa ebenso groß wie die des *trans*-β-Hydrindanonmodells[2]) (rund 43°[3]) gegen 39°); sie kommt durch das Zusammenbiegen der zwei *cis*-Valenzen der para-ständigen Kohlenstoffatome des Sechsrings zu dem Brückenkohlenstoffatom hin zustande. Gibt also die nach Baeyer durchgeführte, rein geometrische Berechnung der Spannung eines Molekülmodells tatsächlich die Energieverhältnisse auch komplizierterer Ringsysteme annähernd richtig wieder, so muß das *trans*-β-Hydrindanon eine etwa 7 Cal höhere Verbrennungswärme aufweisen, als man für das nächst niedere Ringhomologe des *trans*-β-Dekalons erwarten sollte (Differenz für CH_2 157—158 Cal), und jedenfalls merklich energiereicher sein als das *cis*-β-Hydrindanon.

Die zur Beantwortung dieser Frage erforderlichen Bestimmungen der Verbrennungswärme hat wieder Herr Prof. Roth in Braunschweig in liebenswürdigster Weise ausgeführt. *Die von ihm erhaltenen Werte zeigen mit Sicherheit, daß die von der Spannungstheorie vorausgesagten Energie-*

[1]) a. a. O. S. 313 ist die relativ hohe V.-W. schon Roth und Östling aufgefallen. Die Schmelzwärme des Camphers ist nach seiner kryoskopischen Konstanten nur mit etwa 1,2 Cal/Mol anzusetzen, nicht mit 4 Cal. Die Verdampfungswärme des Camphers ist aber um fast 1 Cal niedriger als die des *cis*-β-Dekalons, so daß man die Originaldaten der V.-W. vergleichen kann.

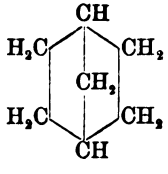
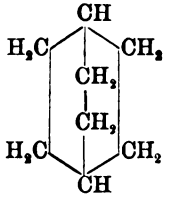
[2]) Windaus u. Hückel, Anwendung der Spannungstheorie auf das Ringsystem des Cholesterins.

[3]) Die Berechnung der Spannung des Camphermodells, eine rein geometrische Aufgabe aus der sphärischen Trigonometrie, ist nicht veröffentlicht.

Digitized by Google

verhältnisse nicht statthaben. Das cis-β-Hydrindanon ist vielmehr um 4—5 Cal energiereicher als das trans-β-Hydrindanon. Das ist dieselbe Energiedifferenz wie bei den isomeren Dekalinen, und sie ist größer als bei den isomeren β-Dekalonen.

Somit ist eine allgemeine Anwendung der Spannungstheorie auf bicyclische Ringsysteme in ihrer einfachsten Form sicher nicht zulässig. Der Unterschied im Energieinhalt der untersuchten Verbindungen wird wesentlich durch andere Faktoren als durch die verhältnismäßig geringfügigen Abweichungen von der Tetraedersymmetrie bestimmt. Es bleibt danach z. B. auch fraglich, ob die höhere Verbrennungswärme des Camphers im Vergleich mit dem Dekalon durch seine Spannung bedingt ist, oder ob der Unterschied auf den besonderen Bau zurückzuführen ist. Ein Vergleich von Verbindungen der Typen:

I  und II  ,

von denen I im Modell die mäßige Spannung des Camphers aufweist, während II spannungsfrei ist, würde hier Aufschluß geben.

Die Beantwortung der Frage, ob das aus Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure früher erhaltene α-Hydrindanon *cis*- oder *trans*-Form oder ein Gemisch beider Formen ist, gewinnt nunmehr mit Rücksicht auf das Problem, ob in allen Fällen das Kohlenstoffgerüst des *trans*-Hydrindans stabiler ist als das des *cis*-Hydrindans, eine besondere Bedeutung; seine Untersuchung ist bereits in Angriff genommen. Früher war die Frage nach seiner Konfiguration offen gelassen worden, da es noch nicht zu einer der beiden Cyclohexan-1-essig-2-carbonsäuren aufoxydiert worden ist; bisher war ich freilich geneigt, ihm nach seinen physikalischen Konstanten und in Analogie mit dem Hexahydrophtalsäureanhydrid die *cis*-Formel zuzuerteilen. Man darf

Digitized by Google

aber aus dem Verhalten dieses hetero-bicyclischen Ringsystems des Anhydrids, wie wir jetzt wissen, nicht auf das der carbocyclischen schließen. Ob bei anderen hetero-bicyclischen Verbindungen dasselbe gilt wie beim Hexahydrophtalsäure-anhydrid, daß nämlich der *cis*-Fünfring stabiler ist als der *trans*-Fünfring am Sechsring, darf sogar nunmehr füglich bezweifelt werden.[1]) Es ist vielmehr gewissermaßen als ein Zufall anzusehen, daß bei den Hexahydrophtalsäuren der chemische „Beweis" Baeyers[2]) für deren Konfiguration und der absolute Konfigurationsbeweis Werners[3]) zum selben Ergebnis führten. (Baeyer zog freilich noch die physikalischen Eigenschaften der Dimethylbernsteinsäuren zum Vergleich heran.)

Die *eine* Tatsache, daß das *trans*-β-Hydrindanon eine kleinere Verbrennungswärme hat als das *cis*-β-Hydrindanon, und diese Differenz dem Unterschied der Verbrennungswärme der *cis-trans*-isomeren Dekaline entspricht, wirft also eine ganze Reihe von Fragen auf, die der experimentellen Bearbeitung harren. Die nunmehr in drei Fällen (Dekalin, β-Dekalon, β-Hydrindanon) sicher festgestellte energetische Bevorzugung der *trans*-Verknüpfung zweier Ringe, die man früher gerade vielfach für unmöglich oder zum mindesten für instabil hielt, bedarf einer theoretischen Deutung, die jedoch an dieser Stelle noch nicht gegeben werden soll.

---

[1]) Aus der Beobachtung, daß das *trans*-Anhydrid sich in das *cis*-Anhydrid umlagert, darf man eigentlich nicht mit Sicherheit den Schluß ziehen, daß ersteres wirklich energiereicher ist, so nahe dieser Schluß auch liegt; das gleiche gilt auch für das *cis*-α-Dekalon. Ich halte es für durchaus möglich, daß die Bestimmung der Verbrennungswärmen für das *trans*-Anhydrid einen kleineren Wert ergeben kann als für das *cis*-Anhydrid. Die zu diesen Schlüssen führenden Überlegungen müssen noch weiter durchgedacht werden.

[2]) A. 258, 145 (1890), und zwar S. 178: „Jedenfalls muß in dem fumaroiden Anhydrid eine größere Spannung vorhanden sein, welche eine Tendenz zur Umlagerung in das maleinoide Anhydrid erklärlich macht".

[3]) a. a. O.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

1. *Cyclohexan-1,2-diessigsäure.*

(*cis* + *trans*)-Cyclohexan-1,2-diessigsäure. Aus o-Phenylendiessigsäure durch katalytische Hydrierung.

Dieser Weg ist bereits von Coffey[1]) eingeschlagen worden, der o-Phenylendiessigsäure mit Platinmohr nach Willstätter hydrierte und ein Stereoisomerengemisch erhielt, aus dem er eine Säure vom Schmelzp. 163° isolierte, der er auf Grund der belanglosen Tatsache, daß sie ein amorphes (!) Anhydrid gibt, die *cis*-Formel zuerteilte. Wie weiter unten gezeigt werden wird, hat er höchstwahrscheinlich unreine *trans*-Cyclohexandiessigsäure in Händen gehabt; da er außer dem Silbersalz kein charakteristisches Derivat hergestellt hat, ist eine sichere Entscheidung über die Konfiguration nicht möglich.

Die Darstellung der o-Phenylendiessigsäure aus o-Xylol über das o-Xylylenbromid ist zeitraubend, unangenehm und kostspielig; es ist aber der einzige gangbare Weg. Die Oxydation von Δ_2-Dihydronaphtalin kommt wegen der sehr schlechten Ausbeuten nicht in Betracht.[2]) Auch die *Oxydation von ac-β-Tetralol* führte trotz der verschiedensten Versuchsbedingungen nicht zum Ziele: Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung gibt wenig Hydrozimt-o-carbonsäure, Natriumhypobromit läßt dieselbe Säure in guter Ausbeute entstehen — so daß dies Verfahren als Darstellungsmethode für Hydrozimt-o-carbonsäure empfohlen werden kann —; v. Braun[3]) erhielt mit Chromsäure dunkle Öle.

Nun findet sich aber noch eine Angabe Einhorns[4]), wonach zwar nicht *ac-β*-Tetralol, aber *ac-β*-Tetralon bei der Oxydation mit Salpetersäure „anscheinend in Phenylendiessigsäure" übergeht; die entstandene Säure vom Schmelzp. 148°, dem Schmelzpunkt der Phenylendiessigsäure, ist mit dieser weder direkt verglichen, noch analysiert worden. Beim Nacharbeiten der Vorschrift — nur mit *ac*-Tetralol statt Tetralon — erhält man auch eine Säure, Schmelzp. 148°.

10 g *ac-β*-Tetralol läßt man langsam zu einer siedenden Lösung von verdünnter Salpetersäure zutropfen (150 ccm, 1 : 2); beim Einengen der Oxydationsflüssigkeit scheiden sich gelbliche Nädelchen ab, die nach öfterem Umkrystallisieren bei 146—148° schmelzen. Durch oft-

[1]) R. 42, 387 (1923); C. 1923 III, 383.
[2]) Zuletzt Coffey a. a. O. und eigene Erfahrungen.
[3]) B. 55, 3661 (1922). [4]) A. 286, 277 (1895).

Digitized by Google

maliges weiteres Umkrystallisieren, sowie durch partielles Auskochen mit unzureichenden Mengen Wasser ändert sich der Schmelzpunkt nicht; auch die gelbliche Farbe bleibt selbst nach langem Kochen mit Tierkohle bestehen.

Der Mischschmelzpunkt mit Phenylendiessigsäure aus o-Xylylenbromid liegt bei 130°, also eine Depression von rund 20°. Auch die Analyse (C 57,8, H 4,9 statt C 61,8 und H 5,2) zeigt, daß keine Phenylendiessigsäure vorliegt, denn die Säure ist stickstoffhaltig (2,03 Proc. N).

Titration und Ag-Bestimmung des Silbersalzes führten zu einem Äquivalentgewicht von 108.

Nach der Analyse muß ein Gemisch einer stickstofffreien mit einer stickstoffhaltigen Substanz vorliegen. Die erstere wurde als Hydrozimt-o-carbonsäure sicher erkannt.

2 g Säure, mit 4 ccm Essigsäureanhydrid destilliert, liefern wenig Keton, das nach α-Hydrindon riecht. Semicarbazon gelb gefärbt, Schmelzp. 236° (α-Hydrindonsemicarbazon 238°). Oxim schöne Nädelchen, Schmelzp. 142°, Mischschmelzpunkt mit α-Hydrindonoxim (Schmelzpunkt 146°) 142—146°. Im Retortenhals befindliche Krystalle vom Schmelzp. 164° sind Hydrozimt-o-carbonsäure (Mischschmelzpunkt).

Welcher Art die stickstoffhaltige Verunreinigung ist, wurde nicht untersucht, es wird sich wohl um eine Nitro-hydro-zimt-o-carbonsäure oder Nitro-phtalsäure handeln.

Die aus o-Xylol dargestellte Phenylendiessigsäure[1]) gibt bei der Hydrierung mit kolloidem Platin nach Skita ebenso ein Isomerengemisch, wie es Coffey mit Platinmohr erhalten hat.

16 g o-Phenylendiessigsäure werden mit 2,5 g Platin, davon 1 g in 130 ccm H_2O als Gummi-arabicum-Kolloid, 1,5 g als H_2PtCl_6 unter Zusatz von 40 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure bei 40° und 3,4 Atm. Druck in $1^1/_2$ Stunden hydriert: Aufnahme 5,3 Liter H_2, ber. 5,5 Liter. Beim Eindampfen der vom Platin abfiltrierten Flüssigkeit scheidet sich eine Säure vom Schmelzp. 150—151° aus; Mischschmelzpunkt mit o-Phenylendiessigsäure 140°, mit (*cis* + *trans*)-Cyclohexandiessigsäure aus technischem Dekalolgemisch keine Depression.

Das Gemisch der beiden stereoisomeren Cyclohexandiessigsäuren ist bereits von Borsche und Lange[2]) untersucht worden, die es aus sterisch uneinheitlichem Oktalin erhielten; bei den geringen, ihnen zur

[1]) Einzelheiten der Darstellung vgl. Diss. Friedrich, Göttingen 1926.

[2]) A. 434, 229 (1923). Herr Prof. Borsche hat mir nach persönlicher Vereinbarung die Bearbeitung dieser von ihm etwa gleichzeitig mit mir gefundenen Säuren freundlichst überlassen.

Digitized by Google

Verfügung stehenden Mengen gelang ihnen eine Trennung nicht. Diese Trennung ist auch sehr schwierig, und zur Gewinnung sterisch einheitlichen Materials ist die „Mischsäure" daher nicht zu verwenden.

Durch Umsetzung der Mischsäure mit Anilin erhält man ein Gemisch von Mono- und Dianiliden, aus dem das Dianilid der *cis*- wie der *trans*-Säure, sowie das Monoanilid der *trans*-Säure isoliert wurde. Systematisches Auskochen der Säure mit Wasser lieferte als schwerst löslichen Teil sehr wenig unreine *trans*-Säure, Schmelzp. 165°.

2. *cis-Cyclohexan-1,2-diessigsäure aus cis-β-Dekalol.*

Da die direkte Oxydation von *cis*-β-Dekalol 105°, wie sie früher beschrieben wurde, nicht gerade gute Ausbeuten an *cis*-Cyclohexan-diessigsäure liefert, wurde versucht, die Säure durch Oxydation von *cis*-Oktalin zu gewinnen.

Das durch Wasserabspaltung aus *cis*-β-Dekalol 105° entstehende Oktalin ist nicht einheitlich und besteht aus wechselnden Mengen Δ_1- und Δ_2-Oktalin. Nach den Ergebnissen der Oxydation sind mit Kaliumbisulfat erhaltene Oktalinpräparate, wenn auch nicht immer von ganz gleicher Beschaffenheit, noch am reichsten an Δ_2-Oktalin; es entstehen aber auch hier stets große Mengen öliger Säuren, wohl hauptsächlich *cis*-Cyclohexan-propioncarbonsäure. Oktalin, das mit wasserfreier Oxalsäure hergestellt ist, gibt gar keine krystallisierten Säuren bei der Oxydation, mit wasserfreiem Zinkchlorid bei 180—190° dargestelltes Oktalin gibt meist ölige Produkte und nur eine schlechte Ausbeute an *cis*-Cyclohexandiessigsäure. Die Ausbeuten bei der Oxydation von Oktalin, das über das Dekalylchlorid (dieses aus Dekalol mit PCl_5) mit Anilin hergestellt ist, sind etwa dieselben wie beim mit Bisulfat dargestellten Oktalin.[1]) Nach dem letzteren Verfahren wurde aus 200 g *cis*-Dekalol in vier Portionen mit der doppelten Menge Bisulfat Wasser abgespalten; Ausbeute 150 g destilliertes *cis*-Oktalin.

Dieses Oktalin wurde in Portionen von je 7 g mit 24 g Kaliumpermanganat und wenig Soda in 500 ccm Wasser bei 0° auf der Schüttelmaschine in 2 Stunden oxydiert: Ausbeute insgesamt 40 g reine *cis*-Cyclohexandiessigsäure, 70 g ölige Säuren, 20 g Oktalin, das noch Oktalinglykol enthält.

Die mehrmals umkrystallisierte *cis*-Säure vom Schmelzpunkt 159—161° wurde, wie die Mischsäure, fraktioniert

---

[1]) Einzelheiten über die Beschaffenheit zahlreicher nach verschiedenen Verfahren dargestellten Präparate von *cis*-Oktalin vgl. Diss. Friedrich, Göttingen 1926; vgl. auch B. 58, 1451 (1925).

Digitized by Google

ausgelaugt; in 10 Fraktionen zerlegt, erwies sie sich als völlig einheitlich.

Derivate der cis-Cyclohexan-1,2-diessigsäure.

Dianilid, aus 0,7 g Säure mit 1,7 ccm Anilin dargestellt, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 212—214°.

3,335 mg Subst.: 0,235 ccm N_2 (17°, 760 mm).

Ber. N 8,0 Gef. N 8,3.

Der Schmelzpunkt dieses Dianilids ist derselbe, wie ihn das Dianilid der *trans*-Cyclohexan-propioncarbonsäure (214°) zeigt. Eine Mischung beider Stoffe schmilzt jedoch schon bei 190°.

Diäthylester, aus 36 g Säure, 210 ccm Alkohol und 11 ccm konz. Schwefelsäure durch vierstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade dargestellt, zeigt nach der üblichen Reinigung und der Vakuumdestillation Siedep.$_{24}$ 187° folgende Konstanten:

$d_4^{12,8} = 1{,}0374$, $n_D^{12,2} = 1{,}46156$;

daraus:

$d_4^{20} = 1{,}030$, $n_D^{20} = 1{,}4581$.

Gef. M_D 67,79 Ber. M_D 67,96 $EM_D = -0{,}17$.

3. *trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäure.*

Die Oxydation des *trans*-β-Dekalols mit Permanganat oder Hypobromit führt zu einem Gemisch, das zu etwa $^1/_3$ aus Cyclohexan-propion-carbonsäure und zu $^2/_3$ aus Cyclohexan-diessigsäure besteht, aus dem man durch häufiges Umkrystallisieren aus Wasser die reinen Säuren gewinnen kann. Da nun aber aus dem *trans*-Dekalol durch Wasserabspaltung ein Oktalin erhalten wird, das praktisch einheitliches Δ_2-Oktalin zu sein schien, wurde wie in der *cis*-Reihe der ungesättigte Kohlenwasserstoff oxydiert. Das Ergebnis der Oxydation zeigt jedoch, daß auch der leicht krystallin zu erhaltende, bei −21—20° schmelzende Kohlenwasserstoff nicht einheitlich ist, denn es wurden neben *trans*-Cyclohexan-1,2-diessigsäure als Hauptprodukt mindestens 5 Proc. *trans*-Cyclohexan-propion-carbonsäure und erhebliche Mengen öliger, nicht krystallisierender Säuren erhalten; es bleibt freilich auch noch die Möglichkeit einer Umlagerung während der Oxydation in Betracht zu ziehen.

trans-Δ_2-Oktalin. Aus 200 g *trans*-Dekalol, Schmelzp. 75°, wurde nach der Vorschrift von Leroux[1]) mit frisch geschmolzenem Kaliumbisulfat Wasser abgespalten; Ausbeute 110 g reines, zweimal über Natrium destilliertes Oktalin;

[1]) A. ch. [8] 21, 458 (1910).

Digitized by Google

eine erhebliche Menge Dekalol wird zurückgewonnen, das unverkennbar nach β-Dekalon riecht, also ist in geringem Umfange Oxydation eingetreten. Das Oktalin besitzt folgende Eigenschaften: Schmelzp. — 21—20° (an einer Menge von 15 g mit eingetauchtem Thermometer bestimmt).

$d_4^{16,2} = 0{,}8945$; daraus $d_4^{20} = 0{,}891$.

$n_\alpha = 1{,}48118$ $n_D = 1{,}48477$ $n_\beta = 1{,}49114$ $n_\gamma = 1{,}49699$ bei 16,9°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ
Ber.	43,29	43,51	44,07	44,51
Beob.	43,36	43,64	44,13	44,57
EM.	+ 0,07	+ 0,13	+ 0,05	+ 0,07.

Diese Konstanten stehen in guter Übereinstimmung mit den früher[1]) für nach der gleichen Methode dargestelltes Oktalin gefundenen Werten; Eisenlohrs[2]) Zahlen ($d_4^{20} = 0{,}901$, $n_D^{20} = 1{,}4880$) wurden wieder nicht bestätigt.

Dagegen wurden bei der Wasserabspaltung mit Naphtalinsulfosäure bei 200°[3]) als wasserabspaltendem Mittel ganz andere Ergebnisse erhalten. Mit wasserhaltiger Säure entstand ein unscharf bei — 40° schmelzendes Oktalin (I), ein mit wasserfreier Säure erhaltenes (II) erstarrte in Kohlensäureschnee überhaupt nicht; die also sicher uneinheitlichen Präparate besaßen folgende Konstanten:

I $d_4^{18,8} = 0{,}9133$; daraus $d_4^{20} = 0{,}907$;
$n_D^{18,8} = 1{,}49675$; „ $n_D^{20} = 1{,}4940$;
$M_D = 43{,}60$; $EM_D = + 0{,}09$.

II $d_4^{18,8} = 0{,}9062$; daraus $d_4^{20} = 0{,}900$;
$n_D^{18,8} = 1{,}49236$ „ $n_D^{20} = 1{,}4896$;
$M_D = 43{,}61$, $EM_D = + 0{,}10$.

Das zweite Präparat besitzt ungefähr die von Eisenlohr und Polenske angegebenen Eigenschaften. Da die letztgenannten Oktaline sicher nicht reich an Δ_2-Oktalin sind, wurden sie vorläufig nicht weiter untersucht.

Die Oxydation des trans-Δ_2-Oktalins wurde, wie in der *cis*-Reihe angegeben, durchgeführt; sie dauerte etwa doppelt so lange wie dort. Aus 105 g Oktalin wurden erhalten:

---

[1]) B. 58, 1451 (1925). [2]) B. 57, 1639 (1924).
[3]) Grün, B. 59, 56 (1926).

Digitized by Google

50 g *trans*-Cyclohexan-1,2-diessigsäure, Schmelzp. 167°,
10 g Säuregemisch von Cyclohexan-diessigsäure und Cyclohexan-propion-carbonsäure, Schmelzp. 121—126°,
50 g ölige Säuren,
etwa 15 g Oktalin wurden zurückgewonnen.

Derivate der trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäure.

Monoanilid[1]), Schmelzp. 179°:

4,018 mg Subst.: 0,189 ccm N_2 (20°, 738 mm).

$C_{16}H_{21}O_3N$ Ber. N 5,09 Gef. N 5,32.

Dianilid[1]), Schmelzp. 283°:

3,535 mg Subst.: 0,246 ccm N_2 (17,5°, 736 mm).

$C_{22}H_{26}O_2N_2$ Ber. N 8,00 Gef. N 7,92

Diäthylester:

Siedep.$_{21}$ 182°. $d_4^{14,5} = 1{,}0301$; daraus $d_4^{20} = 1{,}0246$;

$n_D^{15,0} = 1{,}45887$; daraus $n_D^{20} = 1{,}4566$.

Ber. M_D 67,96 Gef. M_D 67,93 $EM_D = -0{,}03$.

Spaltung der trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäure in die optischen Antipoden.

Die Säure wird mit der doppelten Menge Cinchonidin in viel heißem Wasser gelöst; beim Abkühlen scheidet sich ein sehr schwer lösliches Cinchonidinsalz ab, das noch zweimal aus viel Wasser umkrystallisiert und dann mit Schwefelsäure zerlegt wird. Die Mutterlaugen werden stark eingeengt, wobei noch etwas schwer lösliches Salz ausfällt. Das leicht lösliche Salz erscheint erst, wenn fast bis zur Trockne verdampft worden ist; es wird ebenfalls mit Schwefelsäure zersetzt. Die aus dem schwer und leicht löslichen Salz erhaltenen Säuren sind die gesuchten optischen Antipoden; sie schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 148—150° und bilden weiche, wollige Nädelchen; in gleichem Verhältnis zusammengemischt, ergeben sie die derben Spieße der racemischen Säure vom Schmelzp. 167° (Mischschmelzpunkt). Zur Bestimmung der Drehung reichten die bisher dargestellten Mengen nicht aus.

[1]) Darstellung und Isolierung wie A. 441, 38 (1925) beschrieben.

Digitized by Google

β-Hydrindanon.

1. *(cis + trans)-β-Hydrindanon.*

Das β-Hydrindanon ist bereits in der Literatur beschrieben. Zuerst ist es von Borsche und Lange[1]) aus (*cis* + *trans*)-Cyclohexan-1, 2-diessigsäure durch thermische Zersetzung des Calciumsalzes, durch Destillation mit Essigsäureanhydrid, und durch Esterkondensation erhalten worden; es wurde unter anderem durch sein Semicarbazon vom Schmelzp. 235° charakterisiert. Ob ein Gemisch vorlag, haben die genannten Forscher auch erwogen, aber bei den geringen, ihnen zur Verfügung stehenden Mengen eine Trennung nicht versucht.

Ferner hat Wallach[2]) technisches β-Dekalon über das entsprechende Diosphenol bzw. Diketon in 2 Oxysäuren verwandelt, die bei der Oxydation Hydrindanon ergaben; bei dieser Reaktionsfolge ist die Bildung von α- wie β-Hydrindanon möglich. Die aus beiden Oxysäuren erhaltenen Ketone waren verschieden: Aus der einen Oxysäure entstand ein Keton, dessen Semicarbazon bei 240°, Oxim bei 161° schmolz, das aus der anderen erhaltene Keton gab ein Semicarbazon vom Schmelzp. 210°; es konnte entweder ein stereoisomeres β-Keton oder α-Hydrindanon, dessen Semicarbazon bei 214° schmilzt, sein.

Das nach Borsche und Lange dargestellte Keton ist tatsächlich uneinheitlich; Semicarbazon wie Oxim lassen sich in 2 Fraktionen zerlegen. Die Hauptmenge des Semicarbazons schmilzt bei 235°, aus den Mutterlaugen kommt ein Isomeres vom Schmelzp. 207° heraus; das Oxim läßt sich in 2 Fraktionen vom Schmelzp. 159° und 80° zerlegen. Wie weiter unten gezeigt werden wird, gehören die hochschmelzenden Derivate der *trans*-, die niedrigschmelzenden der *cis*-Form zu. — Ob das zweite Wallachsche Keton *cis*-β-Hydrindanon oder α-Hydrindanon gewesen ist, muß nach wie vor unentschieden bleiben.

[1]) A. **434**, 229 (1923). Herr Prof. Borsche hat mir nach persönlicher Vereinbarung die Weiterbearbeitung dieses Ketons freundlichst überlassen.

[2]) A. **437**, 169 (1924).

Digitized by Google

2. *cis-β-Hydrindanon.*

1. Durch Esterkondensation des *cis*-Cyclohexan-diessigsäurediäthylesters nach Dieckmann mit Natriumäthylat.

37 g Ester werden mit Natriumalkoholat aus 3,3 g Natrium und 65 ccm absolutem Alkohol 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das flüssige Reaktionsprodukt wird vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Ausbeute 31 g Rohester, der ohne Vorlauf bei 170—173°, 21 mm, übergeht; ein geringer Teil siedet etwas höher, bei 178°.

Der so erhaltene *cis-β-Hydrindanon-α-carbonester* ist weniger sauer als der Cyclopentanoncarbonester; mit Natronlauge gibt er erst nach einiger Zeit ein Natriumsalz, und mit Kupferacetat entsteht erst nach Bindung freiwerdender Essigsäure durch Natronlauge ein ätherlösliches grünes Kupfersalz, während monocyclische Cyclopentanoncarbonester auch in schwach saurer Lösung Kupfersalze bilden. Mit Ferrichlorid zeigt der Ketocarbonester deutliche Enolreaktion; in Kältemischung krystallisiert er nicht.

Ketonspaltung des cis-β-Hydrindanon-α-carbonesters. 25 g Ketocarbonester werden mit verdünnter Schwefelsäure (20 ccm Schwefelsäure, 60 ccm Wasser) $1^1/_2$ Stunden unter Rückfluß gekocht; das gebildete Keton wird mit Wasserdampf übergetrieben.

2. *Destillation der Cyclohexan-1,2-diessigsäure mit Essigsäureanhydrid.*

3 g Säure, mit 6,5 ccm Essigsäureanhydrid aus einer Retorte im Luftbade bei 240—250° destilliert, geben *cis-β*-Hydrindanon in einer Ausbeute von 53 Proc. (1,1 g Semicarbazon).

cis-β-Hydrindanon, über das mit Oxalsäure zerlegte Semicarbazon gereinigt, zeigt folgende Konstanten:

Schmelzp. +10°, Siedep.$_{33}$ 109°.
$d_4^{15,5} = 1{,}0022$, daraus $d_4^{20} = 0{,}998$.
$n_\alpha = 1{,}48186$, $n_D = 1{,}48457$, $n_\beta = 1{,}49080$, $n_\gamma = 1{,}49618$ bei 16,7°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ
Ber.	39,20	39,37	39,80	40,17
Gef.	39,32	39,51	39,95	40,32
EM	+0,12	+0,14	+0,15	+0,15

Digitized by Google

Der Geruch des Ketons ist ziemlich intensiv, aber angenehm und mild.

Semicarbazon, aus Methylalkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 215° bis 216°. Mischschmelzpunkt mit α-Hydrindanonsemicarbazon vom Schmelzp. 214°: 190°.

3,217 mg Subst.: 0,613 ccm N_2 (21°, 738,5 mm).

$C_{10}H_{17}N_3O$ Ber. N 21,53 Gef. N 21,46.

Oxim, aus methylalkoholischer Lösung des Ketons mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat dargestellt, fällt zuerst ölig aus, wird aber nach einiger Zeit krystallin. Schmelzp. 80°.

3,185 mg Subst.: 0,258 ccm N_2 (19,5°, 744,5 mm).

$C_9H_{15}ON$ Ber. N 9,12 Gef. N 9,27.

3. *trans-β-Hydrindanon.*

1. *Durch Esterkondensation des trans-Cyclohexan-diessigsäureäthylesters* wird der *trans-β*-Hydrindanon-α-carbonester erhalten, Siedep.$_{20}$ 160—163°. Auch dieser Ketocarbonester bleibt in der Kälte flüssig, zeigt aber, trotzdem er flüssig ist, im Gegensatz zum *cis*-Ester mit Ferrichlorid die Enolreaktion praktisch nicht; erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt Blaufärbung ein. Mit verdünnter Natronlauge entsteht sofort ein schwer lösliches Natriumsalz, das Kupfersalz bildet sich auch hier erst nach Zugabe von Natronlauge zu einer Mischung des Ketocarbonesters mit Kupferacetat; der Ester ist also wieder schwächer sauer als monocyclische Cyclopentanoncarbonester. Durch Ketonspaltung erhält man *trans-β*-Hydrindanon.

2. Die Destillation der *trans*-Cyclohexan-1,2-diessigsäure mit Essigsäureanhydrid nach Blanc liefert das Keton in guter Ausbeute, 60 Proc. bei Anwendung kleinerer Mengen, 80 Proc. bei größeren Mengen. Die Ausbeute ist also mindestens ebensogut wie in der *cis*-Reihe.

trans-β-Hydrindanon besitzt folgende Konstanten:

Schmelzp. −12°, Siedep.$_{19}$ 98°.

$d_4^{17,0} = 0{,}9807$, daraus $d_4^{1^0} = 0{,}978$;

$n_\alpha = 1{,}47406$, $n_D = 1{,}47687$, $n_\beta = 1{,}48291$, $n_\gamma = 1{,}48805$ bei 17,0°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ
	39,58	39,78	40,21	40,57
EM	+ 0,38	+ 0,41	+ 0,41	+ 0,41.

Digitized by Google

Das *trans*-β-Hydrindanon folgt der Auwers-Skitaschen Regel: Es zeigt eine erhebliche Exaltation von derselben Größe wie das *trans*-β-Dekalon. Der Geruch des Ketons ist sehr intensiv, etwas scharf, aber nicht unangenehm, und sehr von dem des isomeren *cis*-Ketons verschieden.

Das *Semicarbazon* ist viel schwerer löslich als das Semicarbazon des *cis*-Hydrindanons; es schmilzt bei 243°. Das Oxim hat den von Wallach angegebenen Schmelzp. 161°.

Hydrierung des β-Indanons.

Die Hydrierung des β-Indanons wurde durchgeführt, um die Konstitution des *cis*-β-Hydrindanons, dessen Semicarbazon und Oxim dieselben Schmelzpunkte besitzen wie die entsprechenden Derivate des α-Hydrindanons, auch noch auf andere Weise sicherzustellen. Die Hydrierung, die nach Willstätter und Skita durchgeführt wurde, greift in beiden Fällen die Ketogruppe an und führt sie in beträchtlichem Umfange in die CH_2-Gruppe über, was bisher nur bei zum Benzolkern α-ständigen Ketogruppen beobachtet wurde. Es entsteht also Hydrindan, in allen Fällen mindestens 50 Proc., daneben Hydrindanol und *cis*-β-Hydrindanon.

Das β-Indanon wurde aus Inden über das Inden-oxybromid[1]) und den Indan-diol-monomethyläther[2]) dargestellt; Ausbeute aus 40 g Inden 25—27 g β-Indanon.

1. *Hydrierung nach Willstätter.*

20 g Indanon wurden in 80 ccm Eisessig gelöst und mit 3 g Platinmohr als Katalysator hydriert. Die Wasserstoffabsorption betrug anfangs 800 ccm/Stunde; nach Aufnahme von etwas mehr als einem Mol. Wasserstoff sank die Geschwindigkeit auf 50 ccm/Stunde; nach dem Aktivieren mit Luft stieg sie wieder auf 300—400 ccm/Stunde. Bei andern Ansätzen ließ die Wirksamkeit des Katalysators erst nach Übertragung von etwa 3 Mol Wasserstoff erheblich nach. Statt der für die Bildung von Hydrindanol berechneten 4 Mol wurden bei verschiedenen Ansätzen stets fast 5 Mol aufgenommen, z. B. beim angeführten Beispiel 16,5 l

[1]) Soc. **101**, 760 (1912).

[2]) Heusler und Schieffer, B. **32**, 30 (1899).

Digitized by Google

statt 13,4 l. Der entstehende Kohlenwasserstoff scheidet sich gegen Ende der Hydrierung in feinen Tröpfchen aus.

Die Aufarbeitung des Hydrierungsgemisches gibt bei verschiedenen Ansätzen nicht immer die gleichen Ergebnisse; einmal wurden 50 Proc. Hydrindan und 50 Proc. Hydrindanol, ein anderes Mal 70 Proc. Kohlenwasserstoff und nur 30 Proc. Alkohol erhalten. Das Hydrindanol enthält stets Hydrindanon, das 5—10 Proc. des gesamten Hydrierungsproduktes ausmacht.

Hydrindan, aus dem die erste Fraktion vom Siedep. 62° bei 21 mm besteht, siedet bei der Destillation über Natrium unter gewöhnlichem Druck bei 166—167°. Von nicht vollständig hydrierten Anteilen durch zwölfstündiges Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade befreit, wird der Kohlenwasserstoff noch zweimal über Natrium destilliert und zeigt dann folgende Konstanten:

$d_4^{11,7} = 0{,}8872$, daraus $d_4^{20} = 0{,}879$.
$n_D^{13,0} = 1{,}47500$, daraus $n_D^{20} = 1{,}4714$,
$M_D = 39{,}41$ (ber. 39,36).

In Äther–Kohlensäure wird das Hydrindan auch nach stundenlangem Verweilen nicht krystallin, sondern nur glasigfest erhalten.

Hydrindanol, das die Hauptmenge der intensiv riechenden zweiten Fraktion vom Siedep. 117—121° bei 23 mm ausmacht, wird mit Semicarbazidmischung vom beigemengten Hydrindanon befreit. Die Darstellung von Derivaten beweist, daß ein Stereoisomerengemisch vorliegt; die Anwesenheit von zwei Hydrindanolen, die, wie weiter unten gezeigt werden wird, beide der *cis*-Reihe angehören, ist sicher festgestellt.

Saure Phtalsäureester der Hydrindanole.

1 g Alkoholgemisch wird mit 1 g Phtalsäureanhydrid 4 Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt. Das dickflüssige Reaktionsgemisch krystallisiert nach einigen Tagen und wird zur Entfernung nicht umgesetzten Alkohols zweimal mit hochsiedendem Petroläther ausgekocht. Überschüssiges Phtalsäureanhydrid wird durch Stehenlassen mit Wasser in Phtalsäure verwandelt, die beim Auflösen der Estersäuren in Benzol zurückbleibt. Beim Abdunsten hinterläßt die benzolische Lösung ein

Digitized by Google

unreines Phtalat vom Schmelzp. 94—96°, das nach vielmaligem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther in schönen Blättchen vom Schmelzp. 109—110° krystallisiert.

2,778 mg Subst.: 7,211 mg CO_2, 1,860 mg H_2O.

$C_{17}H_{20}O_4$	Ber. C 70,82	H 6,99
	Gef. „ 70,83	„ 7,49.

Aus den petrolätherischen Mutterlaugen kommt ein Öl heraus, das nach längerer Zeit krystallisiert und bei 80—85° schmilzt. Die Menge dieses zweiten Phtalats war aber zu gering, als daß es in reinem Zustande isoliert werden konnte.

Phenylurethane. 2 g Alkohol werden mit 1,6 ccm Phenylisocyanat und 3 ccm absolutem Äther 24 Stunden stehen gelassen. Die entstandenen Krystalle schmelzen nach dreimaligem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther bei 102—103°. Aus den Mutterlaugen kommen Krystalle vom Schmelzp. 82—85° heraus, aus denen sich in geringer Menge ein zweites Phenylurethan vom Schmelzp. 82° isolieren läßt.

Hydrindanon. Das Semicarbazon schmilzt bei 214°; es ist also *cis*-β-Hydrindanon entstanden.

Hydrierung des β-Indanons nach Skita.

Die Hydrierung des β-Indanons mit kolloidem Platin in saurer Lösung in der Wärme gibt sehr schlechte Ausbeuten an Hydrindanol; es entstehen etwa 85 Proc. Kohlenwasserstoff, 15 Proc. Alkohol + Keton und noch schwer flüchtige Bestandteile, anscheinend von Kondensationsprodukten des β-Indanons herrührend. Die besten Ausbeuten an Hydrindanol — aber auch nicht über 50 Proc. — erhält man bei der Hydrierung in neutraler Lösung in der Kälte. Die Konzentration des Platins und das Verhältnis der Platinmenge zu Indanon beeinflussen die Hydrierung ausschlaggebend.

1. Hydrierung in saurer Lösung.

Ansatz: 30 g β-Indanon, 1 g Platin als Gummi-arabicum-Kolloid in 60 ccm Wasser, 2 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure in 20 ccm Wasser, 60 ccm Eisessig, 40—50°, 2—3 Atm.

In 2½ Stunden werden 29,61 (statt 20,11) Wasserstoff aufgenommen. Das mit Wasserdampf übergetriebene Reaktionsprodukt zerfällt bei der Vakuumdestillation in zwei Fraktionen, $Siedep._{17}$ 54°, 23 g, und $Siedepunkt_{14}$ 112—118°, 4 g. Verschiedene Versuche führten zu fast dem gleichen Verhältnis 85 Proc. Hydrindan, 15 Proc. Hydrindanol.

Digitized by Google

Hydrindan. Die Konstanten stimmen mit denen des mit Platinmohr erhaltenen Hydrindans überein.

$d_4^{15,3} = 0{,}8849$, daraus $d_4^{20} = 0{,}880$;
$n_\alpha = 1{,}46934$, $n_D = 1{,}47274$, $n_\beta = 1{,}47770$, $n_\gamma = 1{,}48257$ bei 16,8°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ
Ber.	39,19	39,36	39,78	40,15
Gef.	39,16	39,40	39,75	40,10
EM	−0,04	+0,04	−0,03	−0,05.

Hydrindanol ist dasselbe Stereoisomerengemisch, wie es bei der Hydrierung nach Willstätter erhalten wird; es entsteht auch hier überwiegend der Alkohol, dessen Phtalat bei 109°, dessen Phenylurethan bei 103° schmilzt. Dem Hydrindanol ist auch hier Hydrindanon beigemengt.

2. Hydrierung in neutraler Lösung.[1])

In der Wärme entsteht auch hier überwiegend Hydrindan. Bei Zimmertemperatur verläuft die Hydrierung zwar sehr langsam, gibt aber fast 50 Proc. Alkohol + Keton.

10 g Indanon, 1,5 g Platin als Kolloid in 120 ccm Wasser, nehmen bei 15° und 2—3 Atm. in 4¼ Stunden 9,3 l Wasserstoff auf (ber. 7,6 l) Die Aufarbeitung ergibt:

Fraktion 1, 66°/22 mm: 4,6 g = Hydrindan.
„ 2, 117°/22 „ : 4,0 „ = Hydrindanol + Hydrindanon.

Aus Fraktion 2 werden 1,4 g Semicarbazon vom Schmelzp. 215° bis 216° erhalten; der Rest gibt mit Phenylisocyanat die schon beschriebenen Phenylurethane.

Hydrindanon, das bei den katalytischen Hydrierungen entsteht, ist die reine *cis*-Form, die Konstanten des über das Semicarbazon gereinigten Ketons zeigen:

Synthetisches *cis*-β-Hydrindanon	Hydriertes Indanon
Schmelzp. +10°	+10°
Siedep. 109°/23 mm	113°/25 mm
$d_4^{15,5} = 1{,}0022$	$d_4^{15,2} = 1{,}0028$
$n_\alpha = 1{,}48186$ bei 16,7°;	1,48186 bei 17,0°
$n_D = 1{,}48457$	1,48467
$n_\beta = 1{,}49080$	1,49070
$n_\gamma = 1{,}49618$	1,49618

[1]) Vergleichende Versuche über den Schwellenwert der Katalysatorkonzentration und der Temperatur s. in der Dissertation von H. Friedrich, Göttingen 1926.

Digitized by Google

Reduktion des cis-β-Hydrindanons zu den beiden stereoisomeren cis-β-Hydrindanolen.

1. Durch katalytische Hydrierung.

1 g *cis*-β-Hydrindanon wird mit 0,2 g Platinmohr in 8 ccm Eisessig hydriert. Siedep. des entstandenen Alkoholgemisches 113—117°, 14 mm. Das daraus hergestellte Phenylurethan schmilzt unscharf bei 97° und läßt sich in eine Hauptfraktion vom Schmelzp. 102—103°, lange durchsichtige Nadeln, und eine kleine Fraktion, Schmelzp. 82°, drusenförmig angeordnete, undurchsichtige Krystalle, zerlegen. Beide Urethane sind identisch mit den oben beschriebenen (Mischschmelzpunkt).

2. Durch alkalische Reduktion.

3,7 g *cis*-Hydrindanon werden in 55 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 4,7 g Natrium reduziert. Ausbeute 1,2 g Hydrindanol. Das daraus dargestellte Phenylurethan schmilzt unscharf bei 87° und besteht hauptsächlich (zu etwa 90 Proc.) aus dem in Petroläther leichter löslichen Urethan vom Schmelzp. 82°, das bei 103° schmelzende ist zu etwa 10 Proc. vorhanden.

Phenylurethan, Schmelzp. 103°.
0,1416 g Subst.: 6,8 ccm N_2 (18°, 748 mm).
$C_{16}H_{21}O_2N$ Ber. N 5,41 Gef. N 5,43.

Phenylurethan, Schmelzp. 82°.
3,047 mg Subst.: 0,149 ccm N_2 (19,5°, 743 mm).
$C_{16}H_{21}O_2N$ Ber. N 5,41 Gef. N 5,58.

Ein *cis-β-Hydrindanol* wurde in reinem Zustande durch Verseifung des sauren Phtalsäureesters, Schmelzp. 109—110°, gewonnen; es schmilzt bei + 1°. Das andere Isomere wurde noch nicht in reinem Zustande isoliert.

Reduktion des trans-β-Hydrindanons zum trans-β-Hydrindanol Schmelzp. 17°.

1 g *trans*-Hydrindanon wird mit 0,2 g Platinmohr in 8 ccm Eisessig hydriert. Das entstandene *trans*-β-Hydrindanol siedet bei 102°/13 mm und schmilzt bei 17°; es riecht ziemlich schwach, beinahe ketonähnlich, jedoch ganz anders als das intensiv riechende *trans*-Keton.

Das *Phenylurethan* zeichnet sich durch eine sehr große Bildungsgeschwindigkeit und Krystallisationsfähigkeit aus. Weiche, seidenglänzende Nädelchen aus Petroläther vom Schmelzp. 114°. Das Urethan ist vollständig einheitlich.

Digitized by Google

3,612 mg Subst.: 0,178 ccm N_2 (20°, 738 mm).
$C_{16}H_{21}O_2N$ Ber. N 5,41 Gef. 5,57.

Oxydation des cis-β-Hydrindanolgemisches zu cis-β-Hydrindanon und cis-Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure.

Das bei der Hydrierung entstehende Gemisch stereoisomerer Hydrindanole wird mit Chromsäure oxydiert:

6,5 g Hydrindanol, in 14 ccm Eisessig gelöst, werden mit 3,5 g Chromtrioxyd oxydiert; das gebildete Keton wird mit Wasserdampf abgeblasen und durch sein Oxim vom Schmelzp. 80° als *cis*-Hydrindanon charakterisiert. Die Rückstände werden angesäuert und ausgeäthert; die nach Verdampfen des Äthers hinterbleibenden öligen Rückstände erstarren allmählich zu rosettenförmigen Krystallen. Zweimal aus Wasser umkrystallisiert, schmelzen sie bei 146° und geben mit *cis*-Hexahydrohomophtalsäure, die durch Hydrierung von Homophtalsäure gewonnen wurde, keine Schmelzpunktserniedrigung.

2,996 mg Subst.: 6,311 mg CO_2, 2,023 mg H_2O.
$C_9H_{14}O_4$ Ber. C 58,04 H 7,57 Gef. C 57,48 H 7,56.

Mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad behandelt, gibt die Säure ein Anhydrid vom Schmelzp. 52°, Mischschmelzpunkt mit Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure-anhydrid (Schmelzp. 59°): 52—59°.

Oxydation des trans-β-Hydrindanons zu trans-Cyclohexan-1-essig-2-propionsäure.

0,3 g *trans*-β-Hydrindanon sind mit 1 g Kaliumpermanganat, 2 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Wasser unter Kühlung mit Eis in 10 Minuten oxydiert, was am Verschwinden des intensiven Ketongeruchs zu erkennen ist. Darauf wird die Lösung mit Natriumbisulfit versetzt, angesäuert, eingedampft und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers krystallisiert die *trans*-Cyclohexan-1-essig-2-propion-säure sofort: Schmelzp. 156—164°.

5,217 mg Subst.: 11,110 mg CO_2, 3,54 mg H_2O.
$C_9H_{14}O_4$ Ber. C 58,04 H 7,57 Gef. C 58,08 H 7,59

Digitized by Google

Das mit Essigsäureanhydrid bereitete Säureanhydrid schmilzt bei 79° und gibt mit *trans*-Hexahydro-homophtalsäureanhydrid, Schmelzp. 83°, keine Depression.

Verbrennungswärmen.[1])

Zur Bestimmung der Verbrennungswärmen wurden die zwei Präparate von *cis-β-Hydrindanon*, von denen eines durch katalytische Hydrierung des *β*-Indanons, das andere aus *cis*-Cyclohexan-1,2-diessigsäure gewonnen worden war, verwandt. Trotz der fast völligen Übereinstimmung in ihren optischen Konstanten sind sie in ihrer V.-W. nicht ganz gleich:

cis-β-Hydrindanon
katalytisch 9014 cal pro g = 1244,9 Cal/Mol (Mittel aus 4 Bestimmungen),
synthetisch 9025 cal pro g = 1246,4 Cal/Mol („ „ 3 „).

Da es möglich ist, daß das durch katalytische Hydrierung bereitete Keton noch Spuren nicht oder nur teilweise hydrierten Indanons enthalten haben kann, die beim Umkrystallisieren des Semicarbazons nicht vollständig entfernt worden sind, ist vorläufig dem zweiten, höheren Werte der Vorzug zu geben.

Das Präparat des *trans-β-Hydrindanons* ergab als Mittel aus zwei sehr gut übereinstimmenden Bestimmungen die Verbrennungswärme:

8988 cal pro g = 1241,3 Cal/Mol.[2])

Sämtliche Präparate sind über das Semicarbazon gereinigt worden, das mit Oxalsäure zerlegt wurde; darauf wurden sie zweimal im Vakuum destilliert, wobei ein Vor- und reichlicher Nachlauf abgetrennt wurde, obwohl die Temperatur während der ganzen Destillation konstant war.

---

[1]) Einzelheiten über die Bestimmungen wird Herr Professor Roth veröffentlichen.

[2]) Eine Kontrollbestimmung an einem zweiten Präparat soll alsbald ausgeführt werden.

Digitized by Google

Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids.

II. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf aromatische Aldoxime[1]);

von *Heinrich Rheinboldt.*

(Experimentell bearbeitet mit Martin Dewald[2]), Fritz Jansen[3]) und Otto Schmitz-Dumont.[4])

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 4. Oktober 1926.)

Wie in der ersten Mitteilung[5]) gezeigt wurde, entstehen bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Isonitrosoketone unter Freiwerden von 1 Mol. Chlorwasserstoff und 2 Mol. Stickoxyd *Chlorisonitrosoketone*:

$$R.CO.CH:NOH + 2\,NOCl \longrightarrow R.CO.CCl:NOH + 2\,NO + HCl.$$

Vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit der Übertragung dieser Reaktion auf die analog konstituierten aromatischen Aldoxime. Aus diesen sollten bei gleicher Reaktionsweise *Hydroxamsäurechloride* entstehen:

$$R.CH:NOH + 2\,NOCl \longrightarrow R.CCl:NOH + 2\,NO + HCl.$$

Im experimentellen Teil wird über die Darstellung zahlreicher Hydroxamsäurechloride auf diesem Wege berichtet. Zwei Beobachtungen verdienen jedoch eingehender besprochen zu werden.

1. Während bei den Isonitrosoketonen die Reaktion mit Nitrosylchlorid ohne jede Farbänderung verläuft, tritt bei einigen Oximen eine ausgesprochene Grünfärbung auf, bei anderen nicht. Eine systematische Untersuchung ergab, daß bei Anwesenheit einer Nitro-, Cyan- oder Carboxylgruppe im aromatischen Kern die Färbung auch bei den

[1]) Vorgetragen in der *Bonner Chemischen Gesellschaft* am 15. VI. 1925; vgl. Z. Ang. 38, 970 (1925).

[2]) Diss. Bonn 1926. [3]) Diss. Bonn 1925. [4]) Diss. Bonn. 1923.

[5]) Rheinboldt und Schmitz-Dumont, A. 444, 113 (1925); C. 1925, II, 1870.

Digitized by Google

Aldoximen ausbleibt, während sie in allen anderen Fällen zu beobachten ist.[1]) In nachstehender Tabelle sind die untersuchten Oxime hinsichtlich dieses Verhaltens zusammengestellt.

Färbung	Keine Färbung
Benzaldoxim	o-Nitrobenzaldoxim
Furfuraldoxim	m-Nitrobenzaldoxim
p-Methoxybenzaldoxim	p-Nitrobenzaldoxim
o-Chlorbenzaldoxim	o-Nitropiperonaloxim
p-Toluylaldoxim	p-Cyanbenzaldoxim
p-Cuminaldoxim	o-Phtalaldehydsäureoxim
Piperonaloxim	p-Phtalaldehydsäureoxim
Terephtaldialdoxim	
β-Naphtolmethylätheraldoxim	
Zimtaldoxim	

Bei der Einwirkung von Chlor auf aromatische Aldoxime tritt dieser Unterschied nicht zutage, wie bereits von A. Werner[2]) angegeben wird.

Die Aufklärung dieser Erscheinung wird erleichtert durch die Erfahrung, daß die Wasserstoffatome in Methyl- und Methylengruppen gelockert werden durch die Nachbarschaft von Nitro-, Cyan- und Carboxylgruppen im aromatischen Kern.[3]) Dasselbe dürfte für das Wasserstoffatom der Aldoximgruppe entsprechend substituierter aromatischer Aldoxime gelten. Andererseits hat W. Borsche[4]) gezeigt, daß das Wasserstoffatom der Aldoximgruppe dann beweglich wird, wenn diese einer Carbonylgruppe unmittelbar benachbart ist. Dieser Fall liegt bei den Isonitrosoketonen R.CO.CH:NOH vor. Wir können daher annehmen, daß in beiden Fällen das Nichtauftreten einer Färbung bei der Reaktion mit Nitrosylchlorid auf die labile Natur des der

[1]) p-Dimethylaminobenzaldoxim färbt sich in Substanz oder in ätherischer Lösung mit Nitrosylchlorid tiefrot.

[2]) B. 27, 2846 (1894).

[3]) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl. II, 557.

[4]) B. 40, 737 (1907).

Digitized by Google

Oximidogruppe benachbarten Wasserstoffatoms zurückzuführen ist.

Die in allen anderen Fällen beobachtete Blaugrünfärbung deutet darauf hin, daß primär eine echte Nitrosoverbindung entsteht. Es muß also bei der Reaktion das Wasserstoffatom der Oximidogruppe entfernt werden; erst sekundär wird die Isonitrosogruppe durch Wanderung des der sekundären Nitrosoverbindung zugehörigen Wasserstoffatoms wieder regeneriert:

$$R.CH:NOH \longrightarrow R.CHCl.N:O \longrightarrow R.CCl:NOH.$$

Es ist eine Frage der Beweglichkeit des neben der Oximidogruppe stehenden H-Atoms, ob eine Färbung auftritt oder nicht.[1])

2. Beim *Piperonaloxim* gelang es, den Beweis für diesen Reaktionsverlauf zu erbringen. Läßt man Piperonaloxim in ätherischer Lösung mit Nitrosylchlorid reagieren, so entsteht zunächst, neben intensiver Grünfärbung des Äthers, ein farbloser Niederschlag, der sich als das Chlorhydrat des Oxims erweist und der Hälfte des angewandten Oxims entspricht. Läßt man das Chlorhydrat weiter mit Nitrosylchlorid reagieren, so verbleibt nach beendeter Reaktion ein farbloser Bodenkörper, der die Zusammensetzung des Hydroxamsäurechlorids besitzt, sich in seinen Eigenschaften aber charakteristisch von ihm unterscheidet. Vor allem löst er sich in der Kälte in organischen Lösungsmitteln mit tief blaugrüner Farbe, schmilzt bei schnellem Erhitzen zu einem blaugrünen Öl und gibt keine Hydroxamsäure-Reaktion[2]); beim Erwärmen der Lösungen verschwindet die Farbe, und die Hydroxamsäure-Reaktion tritt auf. Die Verbindung ist sehr beständig und geht beim Lagern erst im Verlauf

[1]) Der Annahme, daß bei den Oximen mit beweglichem Aldehydwasserstoff dieser unmittelbar durch Chlor ersetzt wird, steht das Versuchsergebnis entgegen, daß der O-Methyläther des m-Nitrobenzaldoxims ebensowenig mit Nitrosylchlorid reagiert wie der des Benzaldoxims (vgl. 1 und 10).

[2]) Als „*Hydroxamsäure-Reaktion*" wird hier und im folgenden stets verstanden die Rotviolettfärbung, die *nach Behandeln mit Natronlauge und Neutralisieren* auf Zusatz von Eisen-(3)-chlorid erfolgt.

Digitized by Google

mehrerer Tage in das Hydroxamsäurechlorid über. Diese Umlagerung läßt sich durch das Ansteigen des Schmelzpunktes, das Auftreten der Hydroxamsäure-Reaktion und das Verschwinden der grünen Lösungsfarbe verfolgen. Es besteht demnach kein Zweifel, daß hier ein sekundärer Chlornitrosokörper isoliert werden konnte, der eine Zwischenstufe der Reaktion zu der Chlorisonitrosoverbindung bildet. Piloty[1]) hat eine analoge Verbindung bei der Einwirkung von Chlor auf die salzsaure Lösung von Benzaldoxim erhalten, die aber nicht näher untersucht werden konnte, da sie sich bereits nach wenigen Sekunden in Benzhydroxamsäurechlorid umlagert. Demgegenüber besitzt das 3,4-Methylen-dioxy-chlornitrosotoluol eine erstaunliche Beständigkeit.

Vorliegende Untersuchung wurde gefördert durch Geldmittel, die uns von Schweizer Freunden zur Verfügung gestellt wurden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.[2])

1. *Benzaldoxim und Nitrosylchlorid.*

Benzhydroxamsäurechlorid, $C_6H_5.CCl:NOH$. (D.)

Zu einer mit Eis–Kochsalz gekühlten absolut ätherischen Lösung des Oxims wurde eine ebenfalls gekühlte Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids in absolutem Äther zugegeben. Es trat sofort unter Abscheidung eines farblosen Niederschlags eine intensive Grünfärbung[3]) auf, die, wie der Niederschlag, unter lebhafter Stickoxydentwicklung allmählich verschwindet. Wird die Reaktion bei -80^0 durchgeführt, so hält sich die grüne Farbe außerordentlich lang, und die Gasentwicklung ist gering. Ohne Kühlung verläuft die Reaktion dagegen sehr lebhaft; die Grünfärbung tritt nur vorübergehend auf. Syn- und anti-Benzaldoxim reagieren in gleicher Weise mit Nitrosylchlorid.

---

[1]) O. Piloty u. H. Steinbock, B. 35, 3112 (1902).

[2]) Der Anteil der einzelnen Mitarbeiter an der Untersuchung ist durch den Anfangsbuchstaben ihres Namens jeweils gekennzeichnet.

[3]) Die zunächst olivgrüne Farbe wird in dem Maße, wie das braunrote Nitrosylchlorid verbraucht wird, immer reiner smaragdgrün.

Digitized by Google

Sowie die Lösung begann mißfarbig zu werden, wurde sie in eine weite Krystallisierschale gegeben, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck über konz. Schwefelsäure schnell entfernt. Es hinterblieb ein hellgelb gefärbtes Öl, aus dem sich nach 2—3 Stunden farblose, derbe Krystalle ausschieden, die, auf Ton abgepreßt, unscharf bei 49° schmolzen. Ausbeute 60 Proc. d. Th. aus 2 g Oxim. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Ligroin 49—50°. Werner und Buss[1]) geben als Schmelzpunkt des Benzhydroxamsäurechlorids 48° an.

0,1478 g Subst.: 0,1358 g AgCl.

C_7H_6ONCl (155,52) Ber. Cl 22,80 Gef. Cl 22,73.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

Der O-methyläther des Benzaldoxims reagiert nicht mit Nitrosylchlorid; nach 6 stündiger Einwirkung wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten.

Benzenyl-p-toluidoxim, $C_6H_5.C(:NOH).NH.C_6H_4.CH_3$. (J. u. D.)

1 Mol. reines Benzhydroxamsäurechlorid wurde in absolut ätherischer Lösung mit 2 Mol. p-Toluidin versetzt. Die Mischung trübte sich sofort unter Abscheidung von Toluidinchlorhydrat. Nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde dieses abgetrennt und mit absolutem Äther ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes der ätherischen Lösung aus Ligroin und verdünntem Alkohol wurden feine farblose Nädelchen vom Schmelzp. 161—162° (Zers.) erhalten.[2])

---

[1]) A. Werner u. H. Buss, B. 27, 2197 (1894).

[2]) Da H. Müller [B. 22, 2406 (1889)] den Schmelzpunkt des aus Thio-p-benztoluidid dargestellten Benzenyl-p-toluidoxims zu 176° angibt, wurde dieses auf dem von ihm angegebenen Wege dargestellt, jedoch mit der Abänderung, daß die Oximierung durch etwa 2 stündiges Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung durchgeführt wurde. Hierdurch wurden aus 5 g Thio-p-benztoluidid 50 Proc. d. Th. an Oxim gewonnen, während die von Müller angewandte Methode der Oximierung nach seinen Angaben, die wir bestätigen können, nur eine sehr geringe Ausbeute liefert. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin und verdünntem Alkohol lag der Maximalschmelzpunkt bei 161—162°. Das Produkt gab mit dem aus Benzhydroxamsäurechlorid dargestellten Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

Digitized by Google

0,2228 g Subst.: 23,4 ccm N (18°, 770 mm).

$C_{14}H_{14}ON_2$ (226,13) Ber. N 12,39 Gef. N 12,48.

In Alkohol gelöst gibt die Verbindung mit Eisen-(3)-chlorid die für Amidoxime charakteristische Grünfärbung.

Diphenyl-furoxan (SD). Wird das ölige Reaktionsprodukt von Nitrosylchlorid mit Benzaldoxim mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, so erwärmt sich das Gemisch unter Gelbfärbung der Lauge. Es entsteht ein trübes Öl, das nach dem Erkalten krystallin erstarrt. Ausbeute 33 Proc. d. Th. ausgehend von 1,2 g Oxim. Nach Umkrystallisieren aus 70-proc. Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 115°, in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur.[1])

0,1169 g Subst.: 11,8 ccm N (19°, 765 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ (238,1) Ber. N 11,77 Gef. N 11,88.

Die Natronlauge enthielt Benzoesäure und Benzhydroxamsäure Schmelzp. 124°.

2. *Furfuraldoxim und Nitrosylchlorid.*

Furfurhydroxamsäurechlorid, $C_4H_3O.CCl:NOH$. (SD.)

Wird zu einer Lösung von Furfuraldoxim bei −15° eine Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids in absolutem Äther zugegeben, so fällt unter Grünfärbung des Lösungsmittels ein farbloser krystalliner Niederschlag aus, der sich unter Gasentwicklung wieder auflöst. Durch Abdunsten der noch grün gefärbten Lösung erhält man nach beendeter Gasentwicklung gelbliche Krystalle, die sich, auf Ton gestrichen, an der Luft rot färben. Nach Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzin wurde das Furfurhydroxamsäurechlorid in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 103—104° erhalten.

0,1197 g Subst.: 0,1181 g AgCl.

$C_5H_4O_2NCl$ (145,50) Ber. Cl 24,37 Gef. Cl 24,41.

Furfurenyl-anilidoxim, $C_4H_3O.C(:NOH).NH.C_6H_5$ (SD).

Durch Umsatz des Hydroxamsäurechlorids mit 2 Mol. Anilin in absolutem Äther bei Raumtemperatur. Schwach gelbliche Nadeln, aus Benzin, vom Schmelzp. 126—127° (teilweise Zersetzung).

[1]) R. Koreff, B. 19, 184 (1886).

Digitized by Google

2,710 mg Subst.: 0,336 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ (202,10) Ber. N 13,86 Gef. N 14,11.

Das Anilidoxim gibt in alkoholischer Lösung mit Eisen-(3)-chlorid eine tief smaragdgrüne Färbung.

Difuryl-furoxan. (SD.) Durch Verreiben des rohen Hydroxamsäurechlorids mit verdünnter Natronlauge wurde eine schmutzig braune Krystallmasse erhalten, aus der durch heißes Ligroin unter Zurücklassung harziger Verunreinigungen fast farblose Blättchen vom Schmelzp. 113—114° erhalten wurden.

0,0988 g Subst.: 11,3 ccm N (27°, 760 mm).

$C_{10}H_6O_4N_2$ (218,07) Ber. N 12,85 Gef. N 13,01.

Das Difuryl-furoxan ist sehr leicht löslich in Benzol und Toluol, leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und schwer löslich in Ligroin. Bezüglich seiner Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien gleicht es dem Diphenyl-furoxan; es wird weder durch siedende verdünnte Alkalilaugen noch durch kochende verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grün-brauner Farbe, die beim Erhitzen rot wird. Analog dem Diphenyl-furoxan läßt sich die Verbindung unzersetzt sublimieren.

3. *Anisaldoxim und Nitrosylchlorid.*

p-Methoxybenzhydroxamsäurechlorid, $H_3CO.C_6H_4.CCl{:}NOH$. (J. u. D.)

Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf eine stark gekühlte absolut ätherische Lösung des Oxims tritt unter Abscheidung eines farblosen Niederschlags eine tiefgrüne Färbung auf. Dunstet man nach beendeter Gasentwicklung und Verschwinden des Niederschlags den Äther rasch ab, so hinterbleibt ein braunes Öl, aus dem sich im Verlauf mehrerer Tage in reichlicher Menge Krystalle ausscheiden, die zu kleinen Warzen angeordnet sind. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff wurden feine farblose Nadeln vom Schmelzp. 120° erhalten, die starke Hydroxamsäure-Reaktion zeigten.

0,1028 g Subst.: 6,7 ccm N (18°, 758 mm). — 4,254 mg Subst.: 3,271 mg AgCl.

$C_8H_8O_2NCl$ (185,53)	Ber. N 7,55	Cl 19,11
	Gef. „ 7,68	„ 19,02.

Digitized by Google

Das Hydroxamsäurechlorid ist leicht löslich in Äther und Eisessig, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff. Syn- und anti-Anisaldoxim reagieren in gleicher Weise.

Dianisyl-furoxan (J.). Durch Verrühren des öligen Reaktionsproduktes mit verdünnter Natronlauge wurde eine gelbgefärbte Krystallmasse erhalten. Nach Abpressen auf Ton und mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (1 : 2) feine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 111—112°. Ponzio[1]) gibt den Schmelzp. zu 113° an.

0,1111 g Subst.: 9,2 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_2$ (298,13) Ber. N 9,40 Gef. N 9,49.

4. *o-Chlorbenzaldoxim und Nitrosylchlorid.*

o-Chlorbenzhydroxamsäurechlorid, $Cl.C_6H_4.CCl{:}NOH$. (D.)

Läßt man auf eine stark gekühlte ätherische Lösung des Oxims überschüssiges Nitrosylchlorid einwirken, so tritt nach Abscheidung eines farblosen Niederschlags allmählich eine tiefgrüne Färbung auf. Wird der Äther abgedunstet, wenn Niederschlag und Färbung vollkommen verschwunden sind und die Gasentwicklung beendet ist, so erhält man ein hellgelbes Öl, das beim Stehen an der Luft nach einigen Tagen vollkommen erstarrt. Das Reaktionsprodukt zeigt starke Hydroxamsäure-Reaktion und schmilzt, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 56°.

0,1400 g Subst.: 9,0 ccm N (18°, 761 mm). — 0,1724 g Subst.: 0,2604 g AgCl.

$C_7H_5ONCl_2$ (189,97) Ber. N 7,38 Cl 37,33
Gef. „ 7,55 „ 37,37.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin.

Werner und Bloch[2]) erhielten bei der Einwirkung von Chlor auf das Oxim in Chloroformlösung ein Öl, aus dem zuweilen in geringer Menge ein fester Körper auskrystallisierte, von dem nur der Schmelzpunkt 55—56° bestimmt werden konnte.

o-Chlorbenzenyl-p-toluidoxim, $Cl.C_6H_4.C(:NOH).NH.C_6H_4.CH_3$. (J.)

Aus dem öligen Reaktionsprodukt durch Umsatz mit 2 Mol p-Toluidin in absolutem Äther bei Raumtemperatur. Nach Abtrennung des ausgeschiedenen Toluidinchlorhydrats und Abdunsten des Äthers

[1]) C. 1906, II, 1003. [2]) B. 32, 1979 (1899).

Digitized by Google

hinterblieben gelbgefärbte Krystalle, die aus Alkohol mit Wasser gefällt, mit siedendem Ligroin extrahiert und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Feine weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 169,5—170,5°. Die Verbindung gibt in alkoholischer Lösung mit Eisen-(3)-chlorid eine Grünfärbung.[1])

0,1330 g Subst.: 12,8 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{14}H_{13}ON_2Cl$ (260,58) Ber. N 10,75 Gef. N 10,99.

5. *p-Tolylaldoxim und Nitrosylchlorid.*

p-Methylbenzhydroxamsäurechlorid, $H_3C.C_6H_4.CCl{:}NOH$. (D.)

Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf die gekühlte Lösung des Oxims tritt eine intensive Grünfärbung auf. Nach Verschwinden der Färbung und des primär entstehenden Niederschlags wurde der Äther rasch abgedunstet. Das zurückbleibende, braungefärbte Öl erstarrte binnen kurzem zu großen, strahlig angeordneten Krystallen, die nach Abpressen auf Ton rein weiß wurden und bei 69° schmolzen. Ausbeute 60 Proc. d. Th. aus 2 g Oxim. Die Krystalle waren fast rein; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin wurden farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 69—70° erhalten.

0,1224 g Subst.: 8,6 ccm N (16°, 758 mm). — 0,1390 g Subst.: 0,1174 g AgCl.

C_8H_8ONCl (169,53) Ber. N 8,26 Cl 20,92
Gef. „ 8,28 „ 20,89.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Eisessig, leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

p-Tolenyl-p-toluidoxim, $H_3C.C_6H_4.C(:NOH).NH.C_6H_4.CH_3$. (J.)

Aus dem öligen Reaktionsprodukt und 2 Mol. p-Toluidin in absolutem Äther bei Raumtemperatur. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin kleine, farblose, sternförmig verwachsene Nädelchen vom Schmelzp. 134—135° (Zers.).

0,2595 g Subst.: 25,4 ccm N (11°, 765 mm).

$C_{15}H_{16}ON_2$ (240,15) Ber. N 11,66 Gef. N 11,84.

---

[1]) Nach Werner und Bloch (a. a. O. 1981) liegt der Schmelzpunkt des o-Chlorbenzenyl-o-toluidoxims bei 173°. Die hier angegebene Analyse N = 9,7, die auf den fälschlich berechneten Wert N = 9,9 annähernd stimmt, weicht von dem tatsächlichen Wert um 1 Proc. ab.

Digitized by Google

Das Toluidoxim ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich schwer löslich in Ligroin. In Alkohol gelöst gibt es mit Eisen-(3)-chlorid eine grüne Farbreaktion.

Ditolyl-furoxan. (J.) Beim Verrühren mit wenig verdünnter Natronlauge erstarrt das ölige Reaktionsprodukt sofort zu einer braunen Krystallmasse. Nach Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Alkohol wurden farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 143—144° erhalten.[1])

0,2146 g Subst.: 18,8 ccm N (11°, 765 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ (266,13) Ber. N 10,53 Gef. N 10,60.

6. *Cuminaldoxim und Nitrosylchlorid.*

Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf eine ätherische Lösung von Cuminaldoxim tritt starke Grünfärbung auf; es konnte aber kein krystallisiertes Hydroxamsäurechlorid erhalten werden, sondern nur ein gelbes Öl, das starke Hydroxamsäure-Reaktion zeigte.

p-Isopropyl-benzenyl-anilidoxim,

$(CH_3)_2CH.C_6H_4.C(:NOH).NH.C_6H_5$. (J.)

Durch Umsatz des öligen Reaktionsproduktes mit 2 Mol. Anilin in absolutem Äther wurden nach mehrmaligem Umkrystallisieren des braunen Reaktionsproduktes aus Ligroin feine, fast farblose, voluminös verflochtene Nädelchen vom Schmelzp. 145—146° (Zers.) erhalten.

3,445 mg Subst.: 9.522 mg CO_2, 2,260 mg H_2O. — 3,149 mg Subst.: 0,3068 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{10}H_{18}ON_2$ (254,16)	Ber. C 75,54	H 7,14	N 11,02
	Gef. „ 75,38	„ 7,34	„ 11,12.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, ziemlich schwer in Ligroin; sie zeigt in alkoholischer Lösung mit Eisen-(3)-chlorid die für Anilidoxime charakteristische Grünfärbung.

7. *Piperonaloxim und Nitrosylchlorid.*

3,4-Methylendioxy-benzhydroxamsäurechlorid,

$CH_2O_2:C_6H_3.CCl:NOH$. (J.)

Zu einer Lösung von Piperonaloxim in absolutem Äther wurde bei −15° eine absolut ätherische Lösung von

[1]) L. Tschugaeff u. L. Spiro [B. 41, 2220 (1908)] bezeichnen das von ihnen durch Einwirkung von N_2O_3 auf das Oxim erhaltene Furoxan vom Schmelzp. 142° als unbekannt. Es wurde aber bereits von G. Ponzio [C. 1906, II, 1003] durch Einwirkung von N_2O_4 auf das Oxim dargestellt; Schmelzp. 143°.

Digitized by Google

2,5 Mol. Nitrosylchlorid hinzugegeben. Unter ausgesprochener Grünfärbung fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde in der Kältemischung belassen und dann auf Raumtemperatur gebracht. Unter lebhafter Gasentwicklung verschwand die Färbung und der größere Teil des Niederschlags. Nach 2 Stunden wurde vom Ungelösten abfiltriert, und der Äther unter vermindertem Druck abgedunstet. Es hinterblieben gelbgefärbte Krystallkrusten, aus denen durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff feine, hellgelbe Nädelchen vom Schmelzp. 129° erhalten wurden, die starke Hydroxamsäurereaktion zeigten.

0,2211 g Subst.: 13,0 ccm N (18°, 769 mm).

$C_8H_6O_3NCl$ (199,52) Ber. N 7,02 Gef. N 6,98.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff.

Das Natriumsalz des Piperonaloxims reagiert mit Nitrosylchlorid in derselben Weise.

3,4-Methylendioxy-benzenyl-p-toluidoxim,
$CH_2O_2 : C_6H_3.C(:NOH).NH.C_6H_4.CH_3$. (J.)

Aus dem Hydroxamsäurechlorid und 2 Mol. p-Toluidin in absolutem Äther bei Raumtemperatur. Zur Entfernung harziger Beimengungen wurde das Rohprodukt mit wenig Ligroin extrahiert, zur weiteren Reinigung in heißem Alkohol gelöst, aus dem sich beim Erkalten die Verunreinigungen abschieden. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von Wasser wurden feine farblose Nädelchen vom Schmelzp. 150—151° (Zers.) erhalten.

2,638 mg Subst.: 0,237 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$ (270,13) Ber. N 10,37 Gef. N 10,23.

Das Toluidoxim ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Verbindung gibt in alkoholischer Lösung mit Eisen-(3)-chlorid eine grüne Farbreaktion.

Aufklärung des Reaktionsverlaufs. (J.)

a) *Piperonaloximchlorhydrat als erstes Reaktionsprodukt.*

Der nach Zusammengeben der Nitrosylchlorid- und Oximlösung ausfallende Niederschlag wurde sofort abgetrennt und mit absolutem Äther ausgewaschen. Er erwies sich

Digitized by Google

als das *Chlorhydrat des Piperonaloxims*[1]), das wieder in das Oxim verwandelt werden konnte. Aus 3,0 g Oxim wurden 1,7 g Chlorhydrat erhalten, entsprechend 47 Proc. d. Th.

0,2400 g Subst.: 14,5 ccm N (18°, 764 mm).

$C_8H_8O_3NCl$ (201,53) Ber. N 6,95 Gef. N 7,13.

Das grüngefärbte ätherische Filtrat blieb bei Raumtemperatur stehen, bis die Farbe verschwunden war, und lieferte nach Abdunsten des Äthers das Hydroxamsäurechlorid vom Schmelzp. 129°.

b) *Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Piperonaloximchlorhydrat.*

Frisch dargestelltes Piperonaloximchlorhydrat wurde in absolutem Äther aufgeschlämmt, bei −15° mit überschüssigem Nitrosylchlorid versetzt, und das Reaktionsgemisch 1 Stunde in dem Kältegemisch belassen. Die Lösung blieb zunächst rotbraun, verfärbte sich nach einiger Zeit zunehmend, bis sie schließlich tiefgrün war. Auch die Gasentwicklung setzte erst allmählich ein. Beim Stehen bei Raumtemperatur verschwanden unter Gasentwicklung Farbe und Bodenkörper. Nach 3 Stunden wurde der Äther entfernt, und als Rückstand das Hydroxamsäurechlorid gewonnen. Schmelzp. 129°, aus Tetrachlorkohlenstoff.

c) *Isolierung des 3,4-Methylendioxy-chlornitrosotoluols,* $(CH_2O_2 : C_6H_3.CH.Cl.NO)_2$.

Piperonaloxim wurde bei −15° in wenig absolutem Äther mit etwa 3 Mol. Nitrosylchlorid zur Reaktion gebracht und $^1/_2$ Stunde in dem Kältegemisch belassen. Das Reaktionsgemisch blieb dann bei Raumtemperatur stehen, bis die lebhafte Gasentwicklung vollkommen beendet war. Nunmehr wurde der weiße Bodenkörper von der Lösung getrennt, mit kaltem absolutem Äther gewaschen und kurz im Vakuum getrocknet.

---

[1]) Die Anlagerungsverbindung $CH_2O_2 : C_6H_3.\overset{\cdot}{C}H.\overset{\cdot}{N}OH$, an deren
$\quad\quad\quad

0,2433 g Subst.: 14,8 ccm N (19°, 769 mm). — 0,2884 g Subst.: 0,2090 g AgCl (Baubigny-Chavanne).

$C_8H_6O_3NCl$ (199,52)	Ber. N 7,02	Cl 17,77
	Gef. „ 7,20	„ 17,93.

Die Verbindung zeigt keine Hydroxamsäurereaktion; die Liebermannsche Nitrosoreaktion ist negativ. Sie löst sich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff mit grüner Farbe, die besonders hervortritt, wenn man die Lösungen kurz schwach erwärmt. Bereits in gefrierendem Benzol zeigt sich die Färbung, die bei $+10^0$ sehr deutlich ist. Bei -15^0 wird die Verbindung von Chloroform ohne sichtbare Färbung gelöst, bei 0^0 ist die Lösung grünstichig, bei $+10^0$ ist sie deutlich gefärbt. In Eisessig, Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung unterhalb 0^0 schwer löslich, bei vorsichtigem Erwärmen färben sich die Lösungsmittel grün. Werden die grünen Lösungen kurze Zeit erhitzt oder bleiben sie einige Zeit stehen, so verschwindet die Farbe, und die Lösung zeigt nunmehr starke Hydroxamsäurereaktion. Krystallisiert man den Körper aus Benzol um, so erhält man das reine Hydroxamsäurechlorid. Die Beständigkeit der grünen Lösungen ist stark abhängig vom Lösungsmittel. Absoluter Alkohol zeigt in der Kälte keine Färbung; in warmem Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, ohne daß eine Grünfärbung beobachtet wird; nach dem Kochen mit Alkohol tritt starke Hydroxamsäurereaktion auf. In kaltem Äther ist die Verbindung unlöslich. Ebenso ist sie unlöslich in flüssiger Blausäure.

Diese Versuche weisen darauf hin, daß eine bimolekulare sekundäre Chlornitrosoverbindung vorliegt, die sich monomolekular löst und beim Erwärmen oder mit der Zeit in das Hydroxamsäurechlorid umlagert.

Hiermit steht das Verhalten der Verbindung beim Schmelzen in Übereinstimmung. Der frisch dargestellte Körper hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Er taut bei etwa 75^0 auf; erhitzt man nun langsam weiter, so zeigt sich wohl ein starkes Sintern, das Durchschmelzen erfolgt jedoch erst bei etwa 125^0. In einem Bad von 90^0 schmilzt die Verbindung nach wenigen Sekunden zu einer grünen Schmelze, die kurz darauf nach Entfärbung wieder erstarrt und dann bei 125^0 bis 126^0 von neuem schmilzt.

Digitized by Google

Beim Altern lagert sich die Verbindung in das Hydroxamsäurechlorid um; im Hochsommer war erst nach 10 Tagen der Schmelzpunkt des Hydroxamsäurechlorids (124—126°) erreicht.

Es liegt hier wohl der erste Fall vor, daß eine sekundäre Chlornitrosoverbindung eine derartige Beständigkeit besitzt.

8. *Terephtaldialdoxim und Nitrosylchlorid.*

Terephtaldihydroxamsäurechlorid, $HON:ClC.C_6H_4.CCl:NOH$. (D.)

Die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Terephtaldialdoxim verläuft unter starker Grünfärbung. Nachdem diese verschwunden und die Gasentwicklung beendet war, wurden nach rascher Entfernung des Äthers fast farblose Krystallkrusten erhalten, die starke Hydroxamsäurereaktion zeigten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform wurden feine farblose Blättchen vom Schmelzp. 188° (Zers.) erhalten.

0,1434 g Subst.: 14,7 ccm N (16°, 762 mm). — 0,1134 g Subst.: 0,1389 g AgCl.

$C_8H_6O_2N_2Cl_2$ (232,99)	Ber. N 12,03	Cl 30,44
	Gef. „ 12,14	„ 30,30.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Ligroin, sehr schwer in Chloroform.

9. *o-Nitrobenzaldoxim und Nitrosylchlorid.*

o-Nitrobenzhydroxamsäurechlorid, $O_2N.C_6H_4.CCl:NOH$. (J.)

o-Nitrobenzaldoxim reagiert mit überschüssigem Nitrosylchlorid ohne Grünfärbung. Der anfangs ausfallende Niederschlag löst sich unter Gasentwicklung langsam wieder auf. Wird nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur der Äther abgedunstet, so hinterbleibt eine weiße Krystallmasse, aus der durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin kleine farblose Krystalle vom Schmelzp. 99—100°[1]) erhalten wurden, die starke Hydroxamsäurereaktion zeigten.

11,378 mg Subst.: 1,384 ccm N (23°, 751 mm).

$C_7H_5O_3N_2Cl$ (200,52)	Ber. N 13,97	Gef. N 13,86.

[1]) Nach A. Werner, B. 27, 2847 (1894); Schmelzp. 92—94°.

Digitized by Google

10. *m-Nitrobenzaldoxim und Nitrosylchlorid. m-Nitrobenzhydroxamsäurechlorid.* (J.)

Die Reaktion verläuft wie bei 9. ohne Grünfärbung. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff feine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 99,5—100°. (Nach Werner [a. a. O.] 94—95°.)

0,2135 g Subst.: 25,4 ccm N (14°, 759 mm).

$C_7H_5O_3N_2Cl$ (200,52) Ber. N 13,97 Gef. N 14,13.

Die Verbindung zeigt starke Hydroxamsäurereaktion. Aus der syn- und anti-Form des Oxims entsteht nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt dasselbe Hydroxamsäurechlorid. m-Nitrobenzaldoxim-O-methyläther reagiert nicht mit Nitrosylchlorid; nach 24 stündiger Einwirkung wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten.

Eine Mischprobe der beiden gleich schmelzenden o- und m-Nitrobenzhydroxamsäurechloride zeigt starke Schmelzpunktsdepression.

11. *p-Nitrobenzaldoxim und Nitrosylchlorid. p-Nitrobenzhydroxamsäurechlorid.* (J.)

Reaktionsverlauf analog wie bei 9. und 10. ohne Auftreten einer Färbung. Nach Abdunsten des Äthers wurde eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse erhalten, die nach 2maligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 123,5—124° lieferte. (Nach Werner [a. a. O.] 115—117°.) Die Krystalle zeigen starke Hydroxamsäurereaktion.

0,1058 g Subst.: 12,6 ccm N (14°, 762 mm).

$C_7H_5O_3N_2Cl$ (200,52) Ber. N 13,97 Gef. N 14,20.

12. *Vergleich der Einwirkung von Chlor und Nitrosylchlorid auf Nitrobenzaldoxime.* (J. u. D.)

Da Werner[1]) angibt, daß beim Einleiten von Chlor in die absolute Chloroformlösung der Oxime eine grüne Farbe auftritt, während bei der Reaktion mit Nitrosylchlorid nach unseren Versuchen keine Färbung zu beobachten ist, wurde der Versuch Werners wiederholt und konnte bestätigt werden. In absolutem oder gewöhnlichem Chloroform, sowie

[1]) A. Werner, B. 27, 2846 (1894).

Digitized by Google

in absolutem Äther tritt beim Einleiten von Chlor sofort eine ausgesprochene Grünfärbung auf. Leitet man Chlorgas über das feste Oxim, so schmilzt dieses unter Blaugrünfärbung zu einer braunen Masse zusammen. In beiden Fällen ist die Hydroxamsäurereaktion stark positiv.

Leitet man dagegen Nitrosylchlorid in die Lösungen der Oxime in Chloroform oder Äther ein, so ist keine Färbung zu beobachten. Läßt man die Reaktion zu Ende gehen, so erhält man die Hydroxamsäurechloride von den angegebenen Schmelzpunkten. Auf die festen Oxime wirkt Nitrosylchloridgas erst nach einiger Zeit unter Gasentwicklung ein; eine Färbung tritt auch hier nicht auf. Es ist augenscheinlich, daß ein Unterschied in der Reaktionsweise von Chlor oder Nitrosylchlorid mit den Oximen besteht.

13. *o-Nitropiperonaloxim und Nitrosylchlorid.*

3,4-Methylendioxy-1-nitro-benzhydroxamsäurechlorid,
$H_2CO_2 : C_6H_2(NO_2).CCl : NOH$. (J.)

Bei der Einwirkung von überschüssigem Nitrosylchlorid auf eine Aufschlämmung des Oxims in stark gekühltem absolutem Äther tritt keine Färbung auf. Nach Verlauf von 1 Stunde wurde die Kühlung entfernt, und das Reaktionsgemisch unter häufigem Umschütteln bei Raumtemperatur so lange stehen gelassen, bis der Bodenkörper verschwunden war. Nach dem Abdunsten des Äthers wurden gelbe, etwas verharzte Krystallkrusten erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform kleine Nädelchen lieferten, die sich am Licht rasch gelb färben, ohne Beeinflussung des Schmelzpunktes. Schmelzp. 116—117° unter Zersetzung; bei 118° verpufft die Substanz.

2,215 mg Subst.: 0,227 ccm N (16°, 728 mm). — 7,498 mg Subst.: 4,330 mg AgCl.

$C_8H_5O_5N_2Cl$ (244,52)	Ber. N 11,46	Cl 14,50
	Gef. „ 11,60	„ 14,29.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform; sie zeigt starke Hydroxamsäurereaktion.

3,4-Methylendioxy-1-nitro-benzenyl-piperid-oxim,
$H_2CO_2 : C_6H_2(NO_2).C(:NOH).NC_5H_{10}$. (J.)

Aus rohem Hydroxamsäurechlorid und 2 Mol. Piperidin in absolutem Äther bei Raumtemperatur wurde ein gelbes harziges Reaktionsprodukt erhalten, aus dem durch 2 malige langsame Krystallisation

Digitized by Google

aus Alkohol unter Zusatz von Ligroin feine hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 181—182° (Zers.) erhalten wurden.

2,118 mg Subst.: 0,265 ccm N (11°, 728 mm).

$C_{13}H_{15}O_5N_3$ (293,15) Ber. N 14,34 Gef. N 14,41.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin; sie gibt in alkoholischer Lösung mit Eisen-(3)-chlorid keine Grünfärbung.

14. *p-Cyanbenzaldoxim und Nitrosylchlorid.*

p-Cyanbenzhydroxamsäurechlorid, $NC.C_6H_4.CCl:NOH$. (J.)

Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf eine gekühlte Lösung des Oxims in absolutem Äther tritt keine Grünfärbung auf, obwohl die Reaktion normal verläuft unter Abscheidung eines Niederschlags und Gasentwicklung. Nach 12stündigem Stehen bei Raumtemperatur war der Niederschlag noch nicht ganz verschwunden. Die ätherische Lösung hinterließ weiße Krystallkrusten, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff feine farblose Nädelchen vom Schmelzp. 151—152° lieferten.

2,490 mg Subst.: 0,340 ccm N (14°, 730 mm). — 3,442 mg Subst.: 2,694 mg AgCl.

$C_8H_5ON_2Cl$ (180,52) Ber. N 15,52 Cl 19,64
Gef. „ 15,60 „ 19,36.

Die Verbindung gibt starke Hydroxamsäurereaktion; sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Chloroform, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff.

15. *Terephtalaldehydsäureoxim und Nitrosylchlorid.*

Benzhydroxamsäurechlorid-p-carbonsäure,
$HOOC.C_6H_4.CCl:NOH$. (D.)

Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf das Oxim der Terephtalaldehydsäure tritt keine Grünfärbung auf, auch nicht bei starker Kühlung. Aus der mit überschüssigem Nitrosylchlorid versetzten Lösung des Oxims wurden, nach Abdunsten des Äthers, fast farblose Krystallkrusten erhalten, die starke Hydroxamsäurereaktion zeigten, und ziemlich scharf bei 198—199° unter Zersetzung schmolzen. Ausbeute 91 Proc. d. Th aus 1 g Oxim. Die Analyse stimmt auf Benzhydroxamsäurechlorid-p-carbonsäure.

Digitized by Google

0,1228 g Subst.: 7,4 ccm N (20°, 759 mm). — 0,1636 g Subst.: 0,1156 g AgCl.

$C_8H_6O_3NCl$ (199,52)	Ber. N 7,02	Cl 17,77
	Gef. „ 7,01	„ 17,48.

Ein Umkrystallisieren ist nicht angängig. Das Rohprodukt ist fast unlöslich in heißem Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Benzol, sehr schwer löslich in Chloroform, Eisessig und Amylalkohol, etwas leichter in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton. Aus diesen Lösungsmitteln fällt der Körper stets gallertig aus; die Chlorbestimmung eines solchen, bei 100° getrockneten Produktes ergab einen Wert, der 1,5 Proc. unter dem berechneten lag.

16. *Zimtaldoxim und Nitrosylchlorid.*

Zimthydroxamsäurechlorid, $C_6H_5.CH:CH.CCl:NOH$. (D.)

Wird zu einer ätherischen Lösung von Zimtaldoxim unter Kühlung eine Lösung von Nitrosylchlorid in Äther zugegeben, so fällt sofort in erheblicher Menge ein weißer Niederschlag aus, der unter Gasentwicklung allmählich wieder verschwindet. Die Reaktion verläuft unter Grünfärbung des Äthers. Wurde sofort nach Verschwinden des Niederschlags die klare Lösung abgedunstet, so hinterblieb ein zähes hellgelbes Öl, aus dem nach tagelangem Stehen sich große nadelförmige Krystalle ausschieden. Durch Impfen konnte bei späteren Versuchen eine schnellere Krystallisation erzielt werden. Die Krystalle wurden durch scharfes Abpressen auf Ton von anhaftenden harzigen Verunreinigungen befreit und lieferten, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin, lange seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 98°. Hydroxamsäurereaktion stark positiv.

0,0998 g Subst.: 6,6 ccm N (17°, 763 mm). — 0,1688 g Subst.: 0,1326 g AgCl.

C_9H_8ONCl (181,53)	Ber. N 7,72	Cl 19,53
	Gef. „ 7,82	„ 19,43.

Digitized by Google

Über Komplexisomerie;

von *Eduard Hertel.*[1])

(Experimentell bearbeitet von *E. Hertel* und *J. Mischnat.*[2])

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 5. Oktober 1926.)

Klassifizierung der Molekülverbindungen nach Additionszentren.

Problemstellung und Begriffsdefinition.

Vor einiger Zeit wies P. Pfeiffer[3]) darauf hin, daß die Nebenvalenzkräfte in den Molekülen an ganz bestimmte Atome bzw. Atomgruppen gebunden sind, von wo aus sie spezifische Wirkungen ausüben. Eine derartige ausgezeichnete Stelle im Molekül muß angesehen werden als Ursprung eines räumlichen Kraftfeldes, das durch ein entsprechendes Kraftfeld eines andersartigen Moleküls abgesättigt werden kann. Diese Absättigung führt dann zur Bildung einer *Molekülverbindung* zwischen den beiden Molekülen.

Ist ein Molekül Träger mehrerer verschiedenartiger „Additionszentren", so ist vorauszusehen, daß je nach der Natur des auf dasselbe einwirkenden anderen Moleküls bald eines, bald ein anderes Kraftfeld zur Absättigung gelangt, so daß die Möglichkeit zur Bildung verschiedener *Klassen* von Molekülverbindungen gegeben ist. Jede Klasse von Molekülverbindungen eines Körpers ist dadurch charakterisiert, daß für das Zustandekommen ihrer Mitglieder das gleiche Affinitätsfeld im Molekül des Körpers betätigt wird.

[1]) Habilitationsschrift, Bonn 1925.

[2]) Diss. Bonn 1926. Herr Mischnat hat insbesondere die Verbindungen der Nitrokörper mit 1-Brom-4-naphtylamin, 1-Chlor-4-naphtylamin, 1-Chlor-2-naphtylamin, 1,6-Dibrom-2-naphtylamin u. a. untersucht, die Stärke des basischen Charakters der halogenierten Naphtylamine nach Bredig gemessen und die Diagramme nach Rheinboldt aufgenommen.

[3]) Z. a. Ch. **137**, 275 (1924).

Digitized by Google

Beim Ammoniak ist die Nebenvalenz scharf am Stickstoff lokalisiert, es bildet nur eine Klasse von Molekülverbindungen, der das Ammoniumion, die Kobaltiake, Chromiake usw. in gleicher Weise angehören. Chlorwasserstoff hat zwei Additionszentren, wir unterscheiden die Klasse der Doppelhalogenide (z. B. Goldchlorwasserstoffsäure) von der Klasse der Chlorhydrate (z. B. Ammoniumchlorid). Von Molekülverbindungen der Phenole sind drei Klassen bekannt (siehe Pfeiffer, a. a. O., S. 283ff.).

Auf Grund dieser Tatsachen erhebt sich nun die Frage: *Ist es möglich, daß zwei Körper sich auf zwei verschiedene Weisen addieren, so daß zwei verschiedene Molekülverbindungen entstehen, die nicht der gleichen Klasse angehören?*

$u-A-v$ sei das Symbol einer Molekülart, die zwei Valenzfelder verschiedener spezifischer Wirkung an den beiden Additionszentren u und v trägt. Von u gehe ein Feld aus, das durch Felder abgesättigt werden kann, die von Additionszentren mit dem Symbol x herrühren v hingegen möge Ausgangsstelle eines Kraftfeldes sein, das auf Kraftlinien wirken kann, die in Zentren vom Typus y ihren Ursprung haben. $u-A-v$ läßt also mit einem Körper vom Typus $B-x$ die Verbindung $B-x \ldots u-A-v$ und mit einem Körper vom Typus $B-y$ die Verbindung $u-A-v \ldots y-B$ erwarten.

Unsere Fragestellung lautet nun: Gibt es Molekülarten vom Typus $u-A-v$, die mit einer Molekülart vom Typus $y-B-x$ eine Verbindung vom Typus

I $\qquad y-B-x \ldots u-A-v$

und eine Verbindung vom Typus

II $\qquad u-A-v \ldots y-B-x$

zu bilden vermögen? Die Verbindung I müßte Eigenschaften zeigen, die denen der Verbindungen vom Typus $B-x \ldots u-A$, die Verbindung II solche, die denen der Verbindungen vom Typus $A-v \ldots y-B$ gleichen.

I und II wären zweckmäßig als *komplex-isomer* zu bezeichnen.

Existenz der Komplexisomeren.

Für die Möglichkeit der Existenz von Komplexisomeren hat sich zuerst P. Pfeiffer[1]) ausgesprochen. In die Zeit seiner Äußerung fällt eine Studie von H. Ley und R. Grau[2]),

[1]) Organische Molekülverbindungen. Verlag Enke, Stuttgart 1922; S. 226.

[2]) Ph. Ch **100**, 271 (1922).

Digitized by Google

in der nachgewiesen wird, daß Lösungen von Trinitrobenzoesäure und Diäthyl-anilin beispielsweise zwei mögliche Komplexformen der Molekülverbindungen der beiden Komponenten im Lösungsgleichgewicht enthalten.

Nun dürfte das Vorhandensein mehrerer möglicher Komplexformen in Lösungen und Schmelzen entsprechender Systeme eine ganz allgemeine Erscheinung sein. In der Flüssigkeit kommen die schwächeren Restaffinitäten der frei beweglichen Moleküle ja viel eher zur Wirkung, als das im krystallisierten Gebilde möglich ist. Beim Einordnen der Moleküle in die Gitterpunkte des Krystallgefüges werden die feineren Kraftwirkungen naturgemäß zurückgedrängt.

Daraus erklärt sich wohl auch, daß sich viele Stoffe in gewissen Lösungsmitteln mit tiefer Farbe lösen, ohne daß es möglich wäre, Molekülverbindungen der betreffenden Stoffe mit dem Lösungsmittel im krystallisierten Zustand zu fassen. (Beispiele: Nitrobenzol und Anilin lösen sich mit roter Farbe ineinander, eine Verbindung wurde nicht erhalten.[1]) Schmelzen und Lösungen des Systems: o-Dinitrobenzol, 1-Brom-2-naphtylamin sind rotgelb, eine Verbindung im festen Zustand existiert nach dem Schmelzpunktsdiagramm nicht.)

Befinden sich in einem flüssigen System zwei Molekülarten A und B, die Träger von Valenzzentren $u, v, w \ldots (A)$ bzw. $x, y, z \ldots (B)$ sind, deren Kraftfelder paarweise gegeneinander abgesättigt werden können (u gegen x, v gegen y, w gegen z), so ist die Bildung mehrerer Arten von Komplexen zu erwarten:

$\alpha)$ $\quad v-,\ w-A-u \ldots x-B-y,\ -z,$

$\beta)$ $\quad u-,\ w-,\ A-v \ldots y-B-x,\ -z,$

$\gamma)$ $\quad u-,\ v-A-w \ldots z-B-x,\ -y.$

Stößt infolge der Wärmebewegung ein Molekül A mit einem Molekül B zusammen, so kann Vereinigung der beiden stattfinden, wenn in geeigneter Weise Stellen der beiden Kraftfelder aufeinandertreffen, die eine gegenseitige Absättigung erleiden können. Ob die Absättigung und damit die Vereinigung tatsächlich zustande kommt, wird von den speziellen Bedingungen (Stoßrichtung und -intensität, Abtransport freiwerdender Energie usw.) abhängen, unter denen der Stoß erfolgt ist. Nach der Vereinigung wird der entstandene Komplex eine gewisse

[1]) Ostromisslensky, B. 44, 268 (1911).

Digitized by Google

Zeit lang als solcher existieren, bis er (etwa infolge Energieaufnahme durch Strahlung oder Stoß) wieder in seine Komponenten zerlegt wird oder Umlagerung in eine andere mögliche Komplexform erleidet. Für jede Art der Komplexformen, zu der die im System vorhandenen Molekülarten zusammentreten können, wird also bei jeder Temperatur eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration herrschen, die proportional dem Produkt der Konzentrationen der Komponenten ist:

$$C_\alpha = k_\alpha \cdot C_A \cdot C_B; \quad C_\beta = k_\beta C_A \cdot C_B; \quad C_\gamma = k_\gamma \cdot C_A \cdot C_B.$$

Beim Einengen bzw. Abkühlen von Lösungen und beim Abkühlen von Schmelzen, die mehrere Komplexformen enthalten, erfolgt Krystallisation, nachdem Übersättigung eingetreten ist, wobei es von verschiedenen Umständen abhängt, ob eine reine Komponente oder eine Komplexart (vgl. O. Dimroth und C. Bamberger)[1]) und dann welche Komplexart zuerst ausfällt. Damit alleinige Abscheidung einer bestimmten Komplexart erfolgt, ist notwendig, daß das System an ihr übersättigt ist, ferner, daß die Komplexart zur Keimbildung fähig ist (daß sich die Komplexe in die Gitterpunkte eines Krystallgefüges einordnen können), endlich, daß Keime in genügender Menge vorhanden sind, so daß Krystallisation erfolgen kann, ehe eine andere Komplexart zur Abscheidung gelangt.

Gießt man eine starke Lösung von 1-Brom-2-naphtylamin in Alkohol mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung in der Kälte zusammen, so krystallisieren zwei Komplexformen (näheres hierüber s. u.) nebeneinander aus, eine in feinen, gelblichen, seideglänzenden Nädelchen, die strahlenförmig von Krystallisationszentren aus in die Lösung hineinwachsen, so daß kugelförmige Gebilde umherschweben, die andere in tiefroten, derberen Krystallen, mit deutlich ausgebildeten Flächen von lebhaftem Oberflächenglanz; diese treten einzeln auf. — Läßt man hingegen aus einer ätherischen Lösung, die die Komponenten in äquimolekularen Mengen enthält, das Lösungsmittel langsam verdunsten, so krystallisiert nur die gelbe Form aus. Aus einer gesättigten Lösung äquimolekularer Mengen der Komponenten in siedendem Brombenzol gelangt dagegen beim

[1]) A. **438**, 67 (1924).

Digitized by Google

Abkühlen die rote Form zur Abscheidung. — Aus einer heiß gesättigten Lösung in Alkohol kann man bei sorgfältigem Arbeiten während des Abkühlens durch entsprechendes Impfen beide Formen einzeln nach Wunsch erhalten.

Aus Lösungen, die in äquimolekularen Mengen Körper vom Typus $u-A-v$ und Körper vom Typus $x-B-y$ enthielten, in denen also Komplexe vom Typus I und vom Typus II vorhanden waren, durch Variation der Abscheidungsbedingungen die beiden Komplexisomeren getrennt voneinander zur Krystallisation zu bringen, war das Ziel umfangreicher experimenteller Untersuchungen, die in einer ganzen Reihe von Fällen zu positivem Erfolg geführt haben.

Erfolgversprechend für die Untersuchung konnten nur Systeme sein, die mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen ließen, daß die zu erwartenden Komplexformen krystallisationsfähig waren. Sodann mußten beide Komponenten A und B zwei Valenzzentren u und v bzw. x und y tragen, deren Kraftfelder in eine für die beiden Bindungsmöglichkeiten $u \ldots x$ und $v \ldots y$ ziemlich gleich aussichtsreiche Konkurrenz zu treten imstande waren. Nun fehlt es bisher an Möglichkeiten, die Stärke der Restfelder zweier verschiedener Valenzzentren messend zu vergleichen. Ja, selbst der quantitative Vergleich der Kraftfelder gleicher Valenzzentren, die an verschiedene Moleküle gebunden sind, ist nur in wenigen Fällen möglich. Diese wenigen Möglichkeiten haben wir uns bei der Suche nach Repräsentanten der Komplexisomerie nutzbar gemacht, um nach bestimmten Gesichtspunkten systematisch vorgehen zu können.

Ein Maß für die Stärke der Kraftfelder, die von gewissen Gruppen ausgehen, liefern die Größen, die das elektrochemische Verhalten dieser Gruppen charakterisieren. Phenolische Hydroxylgruppen spalten in Dielektriken Wasserstoffionen ab. Die Konstante dieser elektrolytischen Dissoziation ist dann ein Maß für das vom Hydroxylwasserstoff ausgehende Affinitätsfeld. Durch die Einführung von Nitrogruppen in den Kern hat man es in der Hand, die Stärke dieses Restfeldes innerhalb weiter Grenzen zu variieren,

Digitized by Google

wie die Untersuchungen von Holleman und Wilhelmy[1]) eindringlich vor Augen führen.

Zieht man nun in Betracht, daß die aromatischen Polynitrokörper ganz allgemein durch das gemeinsame Wirken meta- und para-ständiger Nitrogruppen starke Restfelder entwickeln können, so erscheinen folgende Polynitrophenole geeignet, die eine Komponente ($u-A-v$) der Systeme unseres Interessengebietes zu liefern.

1-, 2-, 4-, 6-Trinitrophenol	$K = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$
1-, 2-, 6-Dinitrophenol . .	$K = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$
1-, 2-, 4-Dinitrophenol . .	$K = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
1-, 3-, 6-Dinitrophenol . .	$K = 7 \cdot 10^{-6}$
1-, 3-, 5-Dinitrophenol . .	$K = 2 \cdot 10^{-7}$.

Die Wahl der anderen Komponenten ($x-B-y$) muß dann auf Verbindungsgruppen fallen, deren Glieder je zwei Restfelder tragen, die zur Absättigung je eines Affinitätsfeldes der Nitrophenole fähig sind. Hier bietet sich nun eine größere Körperklasse dar: die aromatischen Amine. In ihnen gehen von den Kernen Restfelder aus, die durch Felder der Nitrogruppen abgesättigt werden können, und deren Intensität durch Variation des Kerns und der Substituenten reguliert werden kann[2]), während die Valenzkraft der Amidogruppen durch Anlagerung ionoid gebundenen Wasserstoffs abgesättigt werden kann. Als Maß der Affinität der Amidogruppen dient die Konstante der elektrolytischen Dissoziation der in Wasser oder in Säuren gelösten Amine. Inwieweit die Intensität dieser Felder durch Einführung von Substituenten insbesondere von Halogenatomen in den Kern variiert werden kann, geht aus folgender Zusammenstellung nach Tabellen aus Landolt-Börnstein, sowie experimentellen Untersuchungen der Verfasser hervor.

Anilin	$K = 3{,}2 \cdot 10^{-10}$ bei 15°,	$K = 5{,}7 \cdot 10^{-10}$ bei 25°
o-Chloranilin . . .	$K = 9{,}2 \cdot 10^{-13}$ „ 19°,	
m-Chloranilin . . .	$K = 6{,}6 \cdot 10^{-12}$ „ 10°,	
p-Chloranilin . . .	$K = 1{,}2 \cdot 10^{-11}$ „ 10°,	
m-Bromanilin . . .	$K = 1{,}0 \cdot 10^{-12}$ „ 25°,	

[1]) R. 21, 432 (1902).

[2]) R. Kremann und Mitarbeiter, M. 43, 270 (1922).

Digitized by Google

p-Bromanilin . . . $K = 8{,}8 \cdot 10^{-11}$ bei 25°,
o-Nitranilin . . . . $K = 1 \cdot 10^{-14}$ „ 25°,
m-Nitranilin . . . $K = 4 \cdot 10^{-12}$ „ 25°,
p-Nitranilin . . . $K = 1 \cdot 10^{-13}$ „ 25°.

Da über die Stärke des basischen Charakters halogensubstituierter Naphtylaminderivate bisher noch keine Messungen vorliegen, wurden *1-Chlor-4-naphtylamin*, *1-Brom-4-naphtylamin*, *1-Chlor-2-naphtylamin* und *1-Brom-2-naphtylamin* von den Verfassern messend mit *1-Naphtylamin* und *2-Naphtylamin* als Vergleichsbasen verglichen. Bekanntlich[1]) sind letztere relativ starke Basen, deren Dissoziationskonstanten sich nur wenig voneinander unterscheiden und von derselben Größenordnung sind wie die des Anilins. Die Einführung von Halogen in die 4-Stellung des 1-Naphtylamins schwächt nun dessen basischen Charakter beträchtlich, die Einführung von Halogen in die 1-Stellung des 2-Naphtylamins schwächt dessen basischen Charakter außerordentlich.

Die Versuche, über die in einer späteren Veröffentlichung ausführlich berichtet werden soll, wurden nach der Methode von Bredig[2]) ausgeführt, jedoch konnte wegen der Schwerlöslichkeit der verwandten Basen nicht Wasser als Lösungsmittel angewandt werden. Wir mußten mit einem 50-proc. Wasser-Acetongemisch arbeiten, wodurch Komplikationen auftreten, die zwar die charakteristischen Unterschiede im Verhalten der verschiedenartigen Basen nicht verdecken, ihre scharfe mathematische Formulierung aber zurzeit noch nicht möglich machen. Verdünnt man die Lösung der Chlorhydrate der genannten Basen in der üblichen Weise ($v = 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024$) mit reinem Lösungsmittel, so unterliegen sie einer Hydrolyse, die mit der Verdünnung fortschreitet und durch Messung der Äquivalentleitfähigkeit verfolgt werden kann. Die Hydrolyse wird zurückgedrängt, wenn dem zur Verdünnung verwandten Lösungsmittel freie Base zugesetzt wird. Je schwächer nun die Base ist, desto konzentriertere Lösungen müssen zur Verdünnung verwandt werden, um die Hydrolyse ihres Chlorhydrats vollständig zurückzudrängen. (Vollständige Zurückdrängung der Hydrolyse erkennt man an dem Konstantbleiben der Äquivalentleitfähigkeit während der Verdünnung.) Die Hydrolyse der Chlorhydrate des 1-Naphtylamins und des 2-Naphtylamins wird bereits vollständig zurückgedrängt, wenn die Verdünnung ihrer $^n/_{32}$-Lösungen mit einem Ver-

[1]) Farmer u. Warth, Journ. chem. Soc. 85, 1713 (1904).
[2]) Ph. Ch. 13, 317 (1894).

Digitized by Google

dünnungsmittel vorgenommen wird, das bezüglich seines Gehalts an freier Base nur $^1/_{64}$-normal zu sein braucht. Vornahme der Verdünnung mit $^n/_{32}$- und $^n/_{16}$-Basenlösung führte zum gleichen Erfolg. Durch Verdünnung der $^n/_{32}$-Chlorhydratlösungen von 1-Chlor-4-naphtylamin und 1-Brom-4-naphtylamin mit $^n/_{64}$-Basenlösung wird eine zwar starke, aber keineswegs vollständige Zurückdrängung der Hydrolyse erzielt. Stärker ist dieser Effekt bei Verwendung von $^n/_{32}$-Basenlösung, fast vollständige Zurückdrängung bewirkt $^n/_{16}$-Basenlösung. Die außerordentlich starke Hydrolyse der Chlorhydrate von 1-Chlor-2-naphtylamin und 1-Brom-2-naphtylamin wird durch Verdünnung ihrer $^n/_{32}$-Lösungen mit $^n/_{64}$- und $^n/_{32}$-Basenlösung nur sehr wenig beeinflußt, $^n/_{16}$-Basenlösung wirkt stärker, eine auch nur annähernd vollständige Zurückdrängung der Hydrolyse wird aber nicht erreicht.

Verbindungen der Polynitrophenole mit aromatischen Aminen sind bereits in großer Zahl bekannt und lassen sich deutlich in zwei Gruppen scheiden.[1]) Die erste Gruppe umfaßt die „echten Nitrophenolate". Ihre Vertreter kommen zustande durch Anlagerung des phenolischen Hydroxylwasserstoffs an die Amidogruppe der Amine. Ihre Formulierung finden diese Körper in der Darstellung I, worin Ar und Ar′ die aromatischen Kerne der beiden Komponenten und R′ und R″ einwertige Reste (H-, CH_3-, usw.) bedeuten.

$$\text{I}\quad (NO_2)_x\text{—Ar—OH}\ldots\begin{matrix}R'\\ N\text{—Ar}',\\ R''\end{matrix}\qquad \text{II}\quad \text{HO—Ar—}(NO_2)_x\ldots\text{Ar}'\text{—}NR_4$$

Im Gegensatz hierzu stehen die „Nitrophenolverbindungen zweiter Art", deren Aufbau durch das Formelbild II zum Ausdruck gebracht wird. In ihnen ist das gemeinschaftliche Restfeld der Nitrogruppen der phenolischen Komponente gegen die Residualaffinitäten der Lückenbindungen im Kern der basischen Komponente abgesättigt.

Geht man nun von typischen Repräsentanten der einen Art aus und ändert systematisch durch Variation der Komponenten die Stärke der Kraftfelder in dem Sinn, daß man die der betreffenden Art entsprechende Bindung immer mehr schwächt, die Möglichkeit der Bindung auf die andere Art hingegen vergrößert, so muß man an irgendeiner Stelle der Versuchsreihe zu Vertretern des anderen Typus ge-

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 180.

Digitized by Google

langen. Der Übergang kann nun scharf sein, sprunghaft erfolgen, oder aber durch Systeme vermittelt werden, die Verbindungen beider Art zu liefern vermögen. Solche Verbindungen sind die gesuchten „Komplexisomeren".

Die Verbindungen „erster Art" zeichnen sich aus durch helle Farben, — sie kommen nur in Nuancen von fast farblos bis gelb vor — und relativ hohen Schmelzpunkt, die Pikrate zersetzen sich oft vor dem Beginn des Schmelzens. Die Verbindungen „zweiter Art" sind durchweg tieffarbig; orangefarben bis schwarz. Die tiefe Farbe verdanken sie der Amidogruppe der Amine, die bathochrom wirkt.

Anilin ist eine relativ starke Base, es vereinigt sich mit der starken *Pikrinsäure* und den beiden stärksten *Dinitrophenolen*, dem 1, 2, 6- und dem 1, 2, 4-Dinitrophenol zu typischen Verbindungen erster Art. Seine Verbindung mit dem schwächeren 1, 2, 5-Dinitrophenol gehört aber dem Typus zweiter Art an.

Führt man in die p-Stellung zur Aminogruppe im Anilin ein Bromatom ein, so erhält man nur mit Pikrinsäure und 1, 2, 6-Dinitrophenol Verbindungen erster Art, während die Verbindungen mit 1, 2, 4- und mit 1, 2, 5-Dinitrophenol zweiter Art sind.

Mit o-Chloranilin erhält man nur ein echtes Pikrat, bereits die Verbindung mit 1, 2, 6-Dinitrophenol ist ein ausgesprochener Repräsentant zweiter Art.

			Schmelzp.	
Anilin	Pikrinsäure	hellgelb	165°	1. Art
	1, 2, 6-Dinitrophenol	goldgelb	98°	1. Art
	1, 2, 4-Dinitrophenol	citronengelb	78—79°	1. Art
	1, 2, 5-Dinitrophenol	orange	77°	2. Art
p-Brom-anilin	Pikrinsäure	gelb	180°	1. Art
	1, 2, 6-Dinitrophenol	gelb	92°	2. Art
	1, 2, 4-Dinitrophenol	rot	70°	2. Art
	1, 2, 5-Dinitrophenol	violett	72°	2. Art
o-Chlor-anilin	Pikrinsäure	gelb	134°	1. Art
	1, 2, 6-Dinitrophenol	rot	41°	2. Art

Ganz entsprechend kann man ähnliche Reihen gewinnen unter Beibehaltung eines gewählten Nitrokörpers und Änderung der basischen Komponenten. Auch hierfür ein Beispiel:

Digitized by Google

			Schmelzp.	
1, 2, 6-Dinitrophenol	Anilin	gelb	98°	1. Art
	p-Brom-anilin	gelb	92°	1. Art
	m-Brom-anilin	gelb	84°	1. Art
	o-Brom-anilin	rot	32,5°	2. Art
	1, 2, 4-Dibrom-anilin	rot	58°	2. Art

In den bisher genannten Reihen, denen viele Analoga zugefügt werden konnten, erfolgen die Übergänge von Verbindungen erster Art zu solchen zweiter Art sprunghaft. Demgegenüber haben wir aber auch eine stattliche Anzahl von Reihen aufstellen können, in denen der Übergang durch Systeme vermittelt wird, die Verbindungen beider Arten zu liefern vermögen. Ein typisches Beispiel bietet nebenstehendes Schema (S. 189).

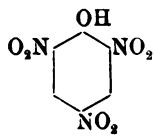
Die systematische Durcharbeit unseres Interessengebiets ergab nun folgendes Bild: Die starken Basen *Anilin*, *m-* und *p-Chlor-anilin*, *m-* und *p-Brom-anilin*, die *Toluidine*, *2-Methyl-4-brom-anilin* und die *Naphtylamine* bilden sowohl mit *Pikrinsäure* als auch mit *1, 2, 6-Dinitrophenol* nur Verbindungen erster Art. *1-Brom-4-naphtylamin* und *1-Chlor-4-naphtylamin* liefern echte Pikrate, mit *1, 2, 6-Dinitrophenol* aber beide Verbindungsarten. *o-Chlor-anilin*, *2, 4-Dichlor-* und *2, 4-Dibrom-anilin* sowie *4-Methyl-2-brom-anilin* geben mit *Pikrinsäure* Verbindungen erster, mit *1, 2, 6-Dinitrophenol* solche zweiter Art. Die schwachen Basen *o-Brom-anilin*, *o-Jod-anilin*, *1-Brom-2-naphtylamin*, *1-Chlor-2-naphtylamin* und *1, 6-Dibrom-2-naphtylamin* liefern mit *Pikrinsäure* Komplexisomere, mit *1, 2, 6-Dinitrophenol* nur Verbindungen zweiter Art. Von extrem schwachen Basen wie *Indol*, *Skatol*, *α-Methylketol* sind mit beiden Nitrophenolen nur Verbindungen zweiter Art erhältlich.

Charakterisierung der Komplexisomeren. Konstitutionsbeweis.

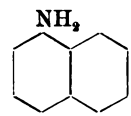
Auf mancherlei Umwegen gelangten wir zu der Erkenntnis, daß alle von uns aufgefundenen Komplexisomeren nach einer höchst einfachen Methode dargestellt werden können. Löst man die Komponenten in äquimolekularen

Digitized by Google

Starke Säure

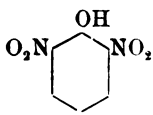


Starke Base

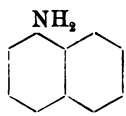


Nur Verbindung erster Art, gelb, Schmelzp. 161°

Schwächere Säure

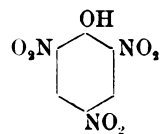


Starke Base

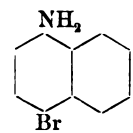


Nur Verbindung erster Art, gelb, Schmelzp. 97°

Starke Säure



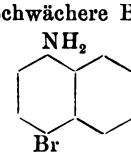
Schwächere Base



Nur Verbindung erster Art, grüngelb, Schmelzp. 160°

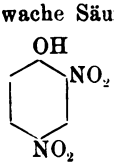
Schwächere Säure

Schwächere Base

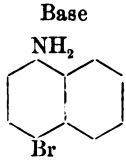


Verbindung erster Art, gelb, Schmelzp. 91,5°
und Verbindung zweiter Art, rot, Schmelzp. 85°, komplex-isomer

Schwache Säure

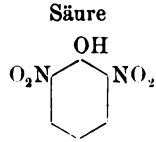


Schwächere Base

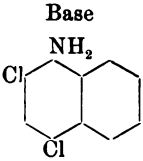


Nur Verbindung zweiter Art, dunkelrot, Schmelzp. 103°

Schwächere Säure



Schwache Base



Nur Verbindung zweiter Art, rot, Schmelzp. 64—65°

Digitized by Google

Mengen in Äther auf, so krystallisiert beim Abdunsten des Lösungsmittels die Verbindung erster Art aus, aus der konzentrierten heißen Lösung äquimolekularer Mengen der Komponenten in Brombenzol gelangt beim Erkalten die Verbindung zweiter Art zur Abscheidung.

Schnelles und sorgfältiges Arbeiten ist immer geboten, da manche Verbindungen äußerst instabil sind und sich eventuell schon während der Krystallisation, des Absaugens oder Trockneus in die stabilere Form umlagern. Oft erfordert es viel Geduld und Mühe, bis der gewünschte Körper in einwandfreier Form vorliegt und der weiteren Untersuchung unterworfen werden kann.

Nun bedarf es aber noch eines strengen Beweises dafür, daß die beiden Formen, in denen die Verbindungen aromatischer Amine mit Polynitrophenolen gelegentlich auftreten, in der Tat komplex-isomer sind und im Sinne der Ausführungen auf S. 180 und S. 186 formuliert werden dürfen.

Wenn bei den oben (S. 188) genannten Systemen zwei verschiedene Arten von Molekülverbindungen auftreten, für die die Analyse (Pikrinsäurebestimmung, Halogenbestimmung, Stickstoffbestimmung) gleiche Zusammensetzung ergibt, so ist der eine Körper immer fast farblos bis gelb, der andere tieffarbig; orange, rot, violett, braun bis schwarz. Daß die tieffarbigen Verbindungen nach dem von A. Werner aufgestellten Schema für die Molekülverbindungen der Polynitrokörper mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Aminen usw. gemäß $Ar—(NO_2)_x \ldots Ar'$ zu formulieren sind, geht daraus hervor, daß sie bezüglich ihrer Eigenschaften denselben Gesetzen unterworfen sind, denen diese Körper unterliegen. Schon seit längerer Zeit wurden Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Farbe dieser Verbindungen festgestellt.[1]) Diesen Regeln kann eine weitere hinzugefügt werden, die für unsere Beweisführung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Sie lautet: *Die Einführung einer Hydroxylgruppe in den Kern der nitroiden Komponente einer Molekülverbindung vom*

[1]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen. Verlag Enke, Stuttgart 1922, S. 226.

Digitized by Google

Schema: $Ar—(NO_2)_x \ldots Ar'$ wirkt bathochrom, wenn die Hydroxylgruppe in o-Stellung zu einer oder zwei der wirksamen Nitrogruppen tritt.

Aus den Literaturangaben über die Farbe der Verbindungen von Trinitrobenzol und von Pikrinsäure zum Beispiel konnten keine richtigen Schlüsse erwartet werden, da die Farbbezeichnung immer subjektiv ist und ein Vergleich der Verbindungen hinsichtlich ihrer Farbe völlig ausgeschlossen ist, wenn dieselben von verschiedenen Autoren beschrieben worden sind. Deshalb wurden eine ganze Reihe von Verbindungen der Nitrokörper mit den verschiedensten aromatischen Verbindungen vom Verfasser dargestellt und bezüglich ihrer Farbe miteinander verglichen. Beobachtungen mit einem einfachen Handspektroskop zeigten, daß die Absorptionsbande der Pikrinsäureverbindungen immer um annähernd den gleichen Betrag gegenüber den entsprechenden Trinitrobenzolverbindungen nach rot hin verschoben wird.

arom. Komponente	Verbind. d. arom. Komp. im Mol.-Verh. 1:1 mit Trinitrobenzol (1, 3, 5)		Pikrinsäure	
	Farbe	Schmelzp.	Farbe	Schmelzp.
Benzol	farblos	—	hellgelb	—
Hexamethylbenzol	gelb	174—175°	citrongelb	170°
Naphtalin	gelblich	152	gelb	149
Anthrazen	gelborange	164	rot	138
Phenanthren	hellorangegelb	158	dunkel-orangegelb	145
Idryl	hellcitrongelb	200,5	orange	183,5
Pyren	dunkelgelb	245	rot	222
Acenaphten	gelb	168	orange	160
Inden	citrongelb	101—102	goldgelb	98
Indol	goldgelb	187	orangerot	175
Skatol	orange	185	violett	172
α-Methylketol	hellrot	151	dunkelviolett	136
Carbazol	orangerot	204	rot	182
Phenylenoxyd	citrongelb	96	gelb	94
1-Naphtol	orange	178—179	orangerot	189—190
2-Naphtol	kanariengelb	158–158,5	orangegelb	155
2,4-Dichlornaphtylamin	rot	158	violett	134

Nach Angaben der Literatur folgen auch die entsprechenden Verbindungen von Methyl-naphtyl-keton[1]), Isoapiol, Isosafrol und Asa-

[1]) Rousset, Bl. [3] 15, 59 (1896).

Digitized by Google

ron[1]) der genannten Regel, von der wir nicht eine einzige Ausnahme haben finden können.

Den Regeln über die Farbe lassen sich solche über den *Schmelzpunkt* analog konstituierter Molekülverbindungen der Nitrokörper an die Seite stellen. Ihnen ist ein besonderes Kapitel zu widmen, das dieser Arbeit als Anhang beigefügt wird. In unserem Zusammenhang interessiert uns zunächst nur die Regel, deren Gültigkeit obiger Tabelle zu entnehmen ist: Der Schmelzpunkt der Molekülverbindungen der Pikrinsäure weicht nur wenig von der entsprechenden mit symmetrischem Trinitrobenzol ab, in den weitaus meisten Fällen liegt er etwas tiefer.

In diesen Zusammenhängen ist ein Beweis dafür zu erblicken, daß die farbigen Pikrinsäureverbindungen und die entsprechenden Verbindungen des Trinitrobenzols analoge Konstitution besitzen. Der Einwand Reddeliens[2]), der sich auf Verschiedenheiten in der Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln stützt, dürfte als belanglos anzusehen sein, zumal das unterschiedliche Verhalten auf Grund einer Arbeit von Dimroth und Bamberger[3]) leicht erklärlich erscheint.

Die Regeln für Farbe und Schmelzpunkt versagen vollkommen bei den Molekülverbindungen stark saurer Polynitrophenole mit starken Basen. Diese Verbindungen haben fast alle gleiche Farbe (nie tiefer als gelb), ihr Schmelzpunkt liegt oft in ganz anderen Temperaturgebieten als der der hydroxylfreien Verbindung. Demgegenüber zeigen sie in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit den Nitrophenolaten der aliphatischen Amine und des Ammoniums. Daraus geht hervor, daß die Konstitution dieser Körper wiedergegeben werden muß durch das Schema

$$\begin{matrix} & R' & \\ Ar'—N & \ldots\ldots & HO—Ar—(NO_2)_x. \\ & R'' & \end{matrix}$$

[1]) Bruni u. Tornani, G. 34, II, 474 (1904).

[2]) J. pr. 91, 213 (1915).

[3]) A. 438, 67 (1924).

Digitized by Google

arom. Komponente	Verbindung mit Trinitrobenzol		Verbindung mit Pikrinsäure		Diff. der Schmelzp.
	Farbe	Schmelzp.	Farbe	Schmelzp.	
Anilin	orangerot	123—124°	gelb	165°	+ 42°
m-Chlor-anilin . . .	orange	114,5	gelb	177	+ 63
p-Chlor-anilin	rot	110—111	gelb	178	+ 68
m-Brom-anilin . . .	orangerot	116	gelb	180	+ 65
p-Brom-anilin	rot	113	gelb	180	+ 67
o-Toluidin	rot	128	schwach gelb	185	+ 57
Tetramethyl-diamino-diphenylmethan . .	schwarz	114	strohgelb	185	+ 71
1-Naphtylamin . . .	rot	214	grüngelb	161	— 53
2-Naphtylamin . . .	dunkelrot	162	gelb	190	+ 30
2,4-Dibrom-anilin . .	dunkelorange	86,5	gelb	124	+ 38
2,4-Dichlor-anilin . .	orange	91	gelb	106	+ 15
o-Chlor-anilin	orange	134,5	gelb	134	—
4-Brom-2-toluidin . .	rot	107	gelb	196—200	+ 90

Was nun die in Frage stehenden Molekülverbindungen betrifft, die in zwei Formen auftreten, so läßt sich folgendes feststellen:

Die Farbe der *gelben* Formen entspricht durchaus den Farbtönen, die sich bei den Nitrophenolaten der starken aromatischen und der aliphatischen Amine beobachten lassen. Die basischen Eigenschaften der benzoiden und die sauren der nitroiden Komponenten sind auch stark genug, um eine „Salzbildung“ möglich erscheinen zu lassen.

Die tieffarbigen Formen der Verbindungen dagegen befolgen die oben aufgeführten Regeln vollkommen, wie durch Vergleiche mit zahlreich dargestellten Analogiekörpern einwandfrei festgestellt werden konnte. Sie sind also Nitrophenolverbindungen zweiter Art.

Ein schöner Repräsentant der Komplexisomerie ist das System *1-Brom-2-naphtylamin-pikrinsäure*. Es liefert zwei isomere Verbindungen, die recht stabil sind und sich gut zur Untersuchung eignen. Ihre Stabilitätsbereiche sind durch einen Temperaturpunkt (117°) scharf voneinander getrennt. Unterhalb dieser Temperatur ist die *gelbe* Form

Digitized by Google

stabil. Man erhält sie leicht, aus der alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen der Komponenten beim Verdunsten des Lösungsmittels. In strahligen Gebilden krystallisieren dann fächerartig gegliederte, seidige Nadeln von mattem Glanz aus. Sie sind schwach gelb gefärbt, fast farblos, können nach dem Absaugen mit Alkohol gewaschen und bei 100° im Trockenschrank getrocknet werden, ohne sich zu verändern. Man kann sie umkrystallisieren, ihre Haltbarkeit ist unbegrenzt. Die Analyse ergibt, daß die Verbindung die Komponenten in äquimolekularen Mengen enthält. Beim Erhitzen über 117° verwandelt sich die Farbe über rote Farbtöne in ein violettstichiges Dunkelrot. Die *rote* Form wird dargestellt durch Erkaltenlassen einer konzentrierten Lösung der Komponenten in siedendem Chlorbenzol oder Toluol. Sie scheidet sich in langgestreckten, stark glänzenden, spröden Nadeln von prachtvoll dunkelroter, ins Violette schimmernder Farbe aus. Diese Nadeln sind nicht büschelartig zusammengewachsen, sondern einzeln ausgebildet. Sie können abgesaugt und mit reinem Lösungsmittel gewaschen werden, müssen aber in der Kälte getrocknet werden (auf Fließpapier im Exsiccator über Paraffin). Sie können nur umkrystallisiert werden bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes. Die Analyse ergibt die gleiche Zusammensetzung wie die der gelben Form. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 177—178°. Bei kühler Witterung hält sich die rote Form einige Wochen lang, beim Erwärmen geht sie in einigen Minuten in die gelbe Form über. Die roten Krystalle befinden sich bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes in metastabilem Zustand.

Daß die gelbe Form des Systems ein echtes Pikrat ist, geht hervor aus ihrer Analogie mit dem *2-Naphtylaminpikrat* (gelb, Zersetzungsp. 180°), das als Verbindung einer starken Säure mit einer verhältnismäßig starken Base (vgl. S. 185) sicher ein „echtes" Pikrat ist.

Ferner ist ihr analog das *2-Naphtylamin-2,6-dinitrophenolat* (gelb, Schmelzp. 105°), das zwar eine schwächere Säure, dafür aber eine bedeutend stärkere Base (kein o-Substituent!) enthält.

Digitized by Google

Der roten Form analog sind nun die Verbindungen des 1-Brom-2-naphtylamins mit schwächer sauren Polynitrophenolen und entsprechend gebauten, aber hydroxylfreien aromatischen Polynitrokörpern. Alle diese Verbindungen verhalten sich zur roten Form, wie es nach den erwähnten Regeln bezüglich Farbe und Schmelzpunkt zu erwarten ist. Die Verbindungen *1-Brom-2-naphtylamin-2,6-dinitrophenol* (rot, Schmelzp. 81°) und *1-Brom-2-naphtylamin-2,4-dinitrophenol* (rot, Schmelzp. 99°) enthalten schwächere Säuren und sind analog *1-Brom-2-naphtylamin-m-dinitrobenzol* (orange, Schmelzp. 74°) und *1-Brom-2-naphtylamin-2,4-dinitroanilin* (orange, Schmelzpunkt 124°). Ihre rote Farbe verdanken sie der bathochromen Wirkung der zu Nitrogruppen orthoständigen Hydroxylgruppe. Daß sie weniger tieffarbig sind als die violettstichig dunkelrote zweite Form der Pikrinsäureverbindung, die ihnen entspricht, hat seinen Grund in dem Fehlen der dritten m-ständigen Nitrogruppe in den nitroiden Komponenten. Während nämlich für das Zustandekommen der Molekülverbindungen zwei m-ständige Hydroxylgruppen notwendig und hinreichend sind, wirkt eine dritte m-ständige Nitrogruppe in der nitroiden Komponente farbvertiefend auf die Molekülverbindung.

Die Farbe des dunkelgefärbten Isomeren ist um genau die gleiche Nuance tiefer als die der leuchtend roten Verbindung 1-Brom-2-naphtylamin-symm. Trinitrobenzol wie bei allen auf S. 191 aufgeführten Verbindungen der Pikrinsäure im Vergleich zu den entsprechenden Verbindungen des Trinitrobenzols. Auch liegt der Schmelzpunkt des Isomeren (178°) 14° unter dem der hydroxylfreien Verbindung (Schmelzp. 192°).

Gleichen Farbton wie die Verbindung mit symm. Trinitrobenzol zeigen

1-Brom-2-naphtylamin-pikrylchlorid (Schmelzp. 114°),
1-Brom-2-naphtylamin-pikramid (Schmelzp. 192°),

und

1-Brom-2-naphtylamin-trinitroanisol (Schmelzp. 70°).

Infolge der hypsochromen Wirkung der Methylgruppe ist die Verbindung

Digitized by Google

1-Brom-2-naphtylamin-2,4,6-Trinitrotoluol (Schmelzp. 120,5°)

wieder um eine Nuance heller.

An dieser Stelle mag — außerhalb des Zusammenhangs — auf den interessanten Antagonismus zwischen Hydroxylgruppe und Nitrogruppe hingewiesen werden, der u. a. darin zum Ausdruck kommt, daß verglichen mit der Farbe der Molekülverbindungen des m-Dinitrobenzols die Farbe der entsprechenden Verbindungen des symm. Trinitrobenzols immer tiefer, die der entsprechenden Verbindungen des 3,5-Dinitrophenols immer heller erscheinen. So ist die Verbindung *1-Brom-2-naphtylamin-3,5-dinitrophenol* (Schmelzp. 70°) nur schwach orangestichig gelb gefärbt.

Ein dem besprochenen System bis in die letzten Feinheiten vollkommen gleiches Verhalten charakterisiert das System *1-Chlor-2-naphtylamin-pikrinsäure* und die Analoga seiner Komplexisomeren, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

In ganz entsprechender Weise können nun auch für die Analoga der Komplexisomeren der Systeme

1-Brom-4-naphtylamin-2,6-dinitrophenol

und

1-Chlor-4-naphtylamin-2,6-dinitrophenol

Tabellen aufgestellt werden, aus denen der Konstitutionsbeweis abzuleiten ist. Da die entsprechenden Körper der beiden Reihen zum Verwechseln ähnlich sind, soll nur die Tabelle für die Verbindungen des 1-Brom-4-naphtylamins wiedergegeben werden. Die Tabelle gilt aber gleicherweise für die Verbindungen des 1-Chlor-4-naphtylamins, wenn man in ihr Br durch Cl ersetzt und in der Kolumne der Fixpunkte an Stelle der aufgeführten Werte die in Klammern beigefügten (für die Verbindungen des 1-Chlor-4-naphtylamins gültigen) einsetzt. Ein bedeutsamer Unterschied besteht aber doch im Verhalten der beiden Körperklassen. Die Verbindung erster Art des Systems 1-Brom-4-naphtylamin hat nämlich keinen Umwandlungspunkt, bleibt vielmehr bis zu ihrem Schmelzpunkt (91,5°) als solche erhalten, während die bei 84,5° schmelzende Verbindung zweiter Art bei allen Temperaturen metastabil ist. Außerdem scheint

Digitized by Google

Verbindung	Farbe	Bathochrom wirken:	Hypsochrom wirken:	Temperatur	Art
2-NH_2-$C_{10}H_7C_6H_2(NO_2)_3OH$ . .	gelb	—	—	Schmelzp. 190°	I.
1-Cl-2-NH_2-$C_{10}H_6C_6H_2(NO_2)_3OH$	gelblich	—	—	Umw.p. 130.	I.
1-Cl-2-NH_2-$C_{10}H_6C_6H_3(NO_2)_3OH$	violett rot	NH_2; NO_2, OH	Cl	Schmelzp. 174	II.
1-Cl 2-NH_2-$C_{10}H_6C_6H_3(NO_2)_3$ . .	rot	NH_2; NO_2	Cl	„ 183	II.
2-NH_2-$C_{10}H_7C_6H_3(NO_2)_3$ . . .	dunkel rot	NH_2; NO_2	—	„ 162	II.
$C_{10}H_8C_6H_3(NO_2)_3$	gelblich	—; NO_2	—	„ 152	II.
$C_{10}H_8C_6H_2(NO_2)_3OH$	gelb	—; OH, NO_2	—	„ 149	II.
1-Cl-2-OH_2-$C_{10}H_6C_6H_4(NO_2)_2$ . .	orange	NH_2; —	Cl	„ 90	II.
1-Cl-2-NH_2-$C_{10}H_6$-3,5-$C_6H_3(NO_2)_2OH$	hell orange	NH_2; —	Cl; OH	„ 90	II.
1-Cl-2-NH_2-$C_{10}H_6$-2,6-$C_6H_3(NO_2)_2OH$	rot	NH_2; OH	Cl	„ 80	II.
1-Cl 2-NH_2-$C_{10}H_6$-2,4-$C_6H_3(NO_2)_2OH$	rot	NH_2; OH	Cl	„ 100	II.
2-NH_2-$C_{10}H_7$m-$C_6H_4(NO_2)_2$ . .	rot-orange	NH_2; —	—	„ 57	II.
2-NH_2-$C_{10}H_7$2,6-$C_6H_3(NO_2)_2OH$.	gelb	—	—	„ 105	I.

Digitized by Google

das Pikrat des 1-Chlor-4-naphtylamins bei 162° einen Umwandlungspunkt zu haben, ohne daß es jedoch möglich gewesen wäre, sein Komplexisomeres zweiter Art zu isolieren.

Verbindung	Farbe	Bathochrom	Fixpunkte	Art
1-NH_2-$C_{10}H_7$ $C_6H_2(NO_2)_3OH$	grüngelb	—	Schmelzp. 161°	I.
1-NH_2-4-Br-$C_{10}H_6$- $C_6H_2(NO_2)_3OH$	grüngelb	—	Schmelzp. 160° zers. (Schmelzp. 180°, (Umw.p. 162°?)	I.
1-NH_2-4-Br$C_{10}H_6$- 2,6-$C_6H_3(NO_2)_2OH$	gelb	—	Schmelzp. 91,5°, (Umw.p. 76°?)	I.
1-NH_2-4-Br-$C_{10}H_6$- 2,6-$C_6H_3(NO_2)_2OH$	dunkelrot	NH_2; OH	Schmelzp. 84,5° (Schmelzp. 81°)	II.
1-NH_2-4-Br-$C_{10}H_6$- m-$C_6H_4(NO_2)_2$	hellrot	NH_2	Schmelzp. 67° (Schmelzp. 63°)	II.
1-NH_2-4-Br-$C_{10}H_6$ symm. $C_6H_3(NO_2)_3$	rotbraun	NH_2; NO_2	Schmelzp. 197° (Schmelzp. 197°)	II.
1-NH_2-4-Br-$C_{10}H_6$- 3,5-$C_6H_3(NO_2)_2OH$	orange	NH_2	Schmelzp. 100° (Schmelzp. 103°)	II.
1-NH_2-4-Br-$C_{10}H_6$- 2,4-$C_6H_3(NO_2)_2OH$	dunkelrot	NH_2; OH	Schmelzp. 103° (Schmelzp. 104°)	II.

In der Reihe der Nitrophenolverbindungen substituierter Aniline konnten Komplexisomere nur von den Systemen *o-Brom-* sowie *o-Jod-anilin-pikrinsäure* dargestellt werden. Ihre tieforangefarbenen, oberhalb 95° beständigen Verbindungen zweiter Art (Schmelzp. 128° bzw. 112°) finden ihre Analoga in den Verbindungen der Basen mit Trinitrobenzol (leuchtend orange Schmelzp. 128° bzw. 123°) und 2,6-Dinitrophenol (orangerot Schmelzp. 32,5° bzw. 34°).

Gegenseitiges Verhalten der Komplexisomeren. Stabilitätsverhältnisse.

Die verschiedenen komplexisomeren Systeme unterscheiden sich zunächst einmal in bezug auf die Leichtigkeit, mit der sich die beiden Arten ineinander umwandeln. Züchtet man einen schönen, großen, klar durchsichtigen Krystall von gelbem o-Brom-anilinpikrat, indem man ihn aus einer alkoholischen Lösung durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels sich bilden läßt, und erwärmt ihn, so

Digitized by Google

tritt keine Veränderung ein, bis plötzlich, genau bei 95°, der ganze Krystall rot und trüb wird. Kühlt man ihn unter 95° ab, so nimmt er die gelbe Farbe wieder an, bleibt aber trüb. Läßt man die oberhalb 95° aus Toluol auskrystallisierte Verbindung zweiter Art (langgestreckte, tieforangefarbene Nadeln, klar und durchsichtig) unter 95° abkühlen, so geht sie rasch in ein gelbes Pulver über. Daß dieses gelbe Pulver die Verbindung erster Art, der ein Umwandlungs-, nicht ein Zerfallsprodukt ist, geht daraus hervor, daß die Umwandlung von einer beträchtlichen Dilatation begleitet ist. Auch hat das gelbe Pulver ein bedeutend größeres Volumen als die Mischung der Komponenten.[1]) Nur durch rasches Abschrecken auf tiefe Temperaturen läßt sich die Verbindung zweiter Art bei tieferen Temperaturen auf kurze Zeit beständig erhalten. Die beiden Isomeren stehen also im Verhältnis der Enantiotropie zueinander, jedes hat ein bestimmtes Temperaturgebiet als Stabilitätsbereich. Die beiden Stabilitätsbereiche sind durch einen Temperaturpunkt scharf voneinander getrennt (Umwandlungspunkt). Die beiden Arten wandeln sich verhältnismäßig leicht ineinander um, sie sind außerhalb ihres Stabilitätsbereichs recht labil. Bei anderen Systemen, die prinzipiell das gleiche Verhalten zeigen, ist die Labilität des metastabilen Zustandes geringer, so daß es gelingt, die beiden Isomeren bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit zu erhalten. Beispielsweise hält sich die metastabile Verbindung zweiter Art von 1-Brom-2-naphtylamin-pikrinsäure bei kühler Witterung wochenlang, wenn sie sauber präpariert und frei von Keimen der stabilen Form aufbewahrt wird.

Demgegenüber haben andere Systeme bei allen Temperaturen nur *eine* stabile Form, während die andere, obschon sie präparativ darstellbar und mehr oder weniger beständig sein kann, überall metastabil ist. Das *1,6-Dibrom-2-naphtylamin-pikrat* erster Art kann erhalten werden durch Eindunsten einer stark gekühlten ätherischen Lösung. Unmittelbar nach dem Absaugen und Trocknen nimmt die Substanz jedoch rote Farbe an, indem sie sich in die Verbindung zweiter Art umwandelt, die oberhalb 0° bis zum Schmelzpunkt stabil ist. Allerdings bleibt die Möglichkeit offen, daß ein tiefgelegener Umwandlungs-

[1]) S. Skraup und M. Eisemann, A. **449**, 1 (1926).

Digitized by Google

punkt existiert, unterhalb dessen die gelbe Form stabil ist. Vom System *1-Brom-4-naphtylamin-2,6-dinitrophenol* ist sicher bei allen Temperaturen nur die gelbe Verbindung erster Art stabil. Außer ihr kann auf präparativem Wege die tiefrote Verbindung zweiter Art in schönen Krystallen erhalten werden, die sich durch verhältnismäßig große Beständigkeit auszeichnen. Während sich nun aber die gelbe Verbindung (aus Alkohol in Gestalt prachtvoller, durchsichtiger Krystalle erhältlich) unbegrenzt lange bei allen Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes unverändert hält, zerfallen die violett schimmernden, glänzenden, klaren Krystalle der zweiten Form im Lauf der Zeit zu einem gelben Pulver. Dieses Pulver ist nicht die Verbindung erster Art, kein Umwandlungsprodukt, sondern ein äquimolekulares Gemisch von Brom-naphtylamin und Dinitrophenol. Die Verbindung zweiter Art zerfällt in ihre Komponenten. Das geht aus der Tatsache hervor, daß das gelbe Pulver den Schmelzpunkt eines äquimolekularen Gemisches der Komponenten aufweist, welcher Schmelzpunkt (84,5°) identisch ist mit dem der Verbindung zweiter Art, da sich beim Zusammenschmelzen der beiden Komponenten zunächst die Verbindung zweiter Art bildet. Der Schmelzpunkt der Verbindung erster Art liegt bei 91,5°. Übergießt man das Zerfallsprodukt mit 1 Tropfen Äther und läßt eintrocknen, so erhält man ein Produkt vom Schmelzp. 91,5°. Unter der Wirkung des Äthers haben sich die Komponenten der zerfallenen Verbindung zweiter Art zur Verbindung erster Art zusammengeschlossen.

Schmilzt man eine heiß gesättigte Lösung von 1-Brom-4-naphtylamin-2,6-dinitrophenolat in Chloroform in ein Glasröhrchen ein, so krystallisiert beim Abkühlen die Verbindung erster Art aus und bleibt als solche unbegrenzt lange erhalten (Beobachtung erstreckt sich über 1 Jahr). Schmilzt man das gleiche System in heißer Brombenzollösung in ein Glasröhrchen ein, so krystallisiert beim Erkalten die Verbindung zweiter Art aus. Unter der gesättigten, mit der festen Phase im Gleichgewicht befindlichen Lösung ist diese zweite Form ebenfalls unbegrenzt lange haltbar, da sich im Laufe eines Jahres nicht die geringste Änderung zeigte, trotzdem das System entsprechend den verschiedenen Jahreszeiten verschiedensten Temperaturen von − 20° bis + 35° ausgesetzt war, so daß dauernd teilweise Auflösung mit Neukrystallisation wechselte.

Auftau-Schmelzdiagramme komplexisomerer Systeme.

Unter Zugrundelegung der Untersuchungen von H. Rheinboldt[1]) wurden Auftau-Schmelzdiagramme kom-

[1]) J. pr. (2) **111**, 242 (1925).

Digitized by Google

plexisomerer Systeme in folgender Weise aufgenommen. Beide Formen eines Systems wurden präparativ dargestellt, und sorgfältig zur Untersuchung vorbereitet. Dann wurden Gemische hergestellt, die aus einer Verbindungsart und einer freien Komponenten in verschiedensten Mischungsverhältnissen bestanden. Die Gemische wurden nach der Einwage im Achatmörser lange verrieben, so daß die Bestandteile auf das Innigste vermengt waren. Proben der Gemische wurden in Schmelzpunktsröhrchen eingefüllt, Auftau- und Schmelzpunkt in der von Rheinboldt vorgeschriebenen Weise bestimmt. Jedem Eutektikum entspricht dann eine „Auftaukurve" im Diagramm, jedem Stoff, der als Bodenkörper auftritt, eine „Schmelzkurve".

So erhält man beispielsweise für das System 1-Brom-4-naphtylamin-2,6-Dinitrophenol (Fig. 1) vier voneinander unabhängige „Auftaukurven" entsprechend den vier Eutektiken: gelbe Verbindung-Base, gelbe Verbindung-Nitrophenol, rote Verbindung-Base, rote Verbindung-

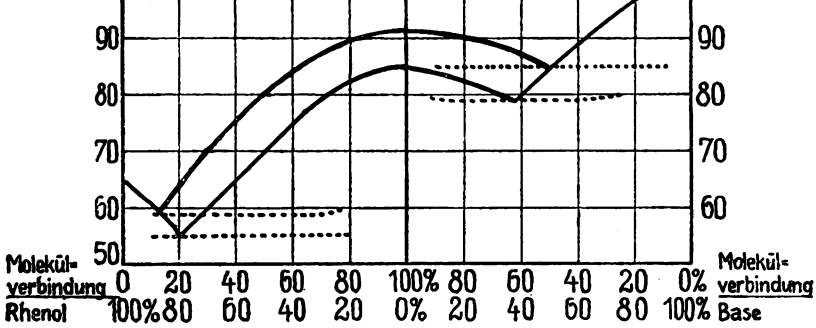


Fig. 1. Zustandsdiagramm des Systems 1,2,6-Dinitrophenol-Molekülverbindung-1-Brom-4-naphtylamin.

Obere domförmige Kurve: Schmelzkurve der Systeme mit gelber Form als Bodenkörper.

Untere domförmige Kurve: Schmelzkurve der Systeme mit roter Form als Bodenkörper.

Seitliche Kurven: Schmelzkurven der Systeme mit einer reinen Komponente als Bodenkörper.

Gestrichelte Kurven: Auftaukurven.

Digitized by Google

Nitrophenol. Von den acht Ästen der Schmelzkurven schließen sich die beiden, bei denen die Verbindung erster Art Bodenkörper ist, zu einem domförmigen Linienzug mit dem höchsten Punkt im Schmelzpunkt des reinen „Dinitrophenolats" (91,5°) zusammen. Die beiden Äste, für die die Verbindung zweiter Art Bodenkörper ist, verlaufen in allen Punkten unterhalb der Kurve mit dem gelben Bodenkörper, auch sie bilden einen Dom mit dem höchsten Punkt im Schmelzpunkt der reinen Verbindung zweiter Art (84,5°). Die Äste mit einer reinen Komponente als Bodenkörper überdecken sich paarweise zum Teil, entsprechend der Forderung der Phasentheorie. Das Verhalten dieses Systems zeigt in phasentheoretischer Beziehung gewisse Ähnlichkeit mit dem von Philip[1]) allerdings nur sehr unvollständig untersuchten System Phenol-p-Toluidin.

Greift man ein beliebiges Gemisch der gelben Verbindung mit einer reinen Komponente heraus, bestimmt seinen Auftau- und Schmelzpunkt, läßt nach dem Durchschmelzen rasch erstarren, so daß die Verbindung in der roten Form erstarrt, und erwärmt dann wieder, so erhält man nunmehr den der roten Form als Bodenkörper entsprechenden Auftau- und Schmelzpunkt. Greift man ein beliebiges Gemisch der roten Verbindung mit einer freien Komponente heraus, bestimmt seinen Auftau- und Schmelzpunkt und läßt nach dem Durchschmelzen ohne abzukühlen durch Impfen mit einer Spur der gelben Form krystallisieren, so erstarrt die gelbe Form. Nach dem Abkühlen bis zur völligen Erstarrung der ganzen Masse erhält man bei erneutem Erwärmen Auftau- und Schmelzpunkt, entsprechend der gelben Form als Bodenkörper.

Wie zu erwarten ist, zeigen die enantiotropen Systeme ein anderes Verhalten. Bei dem System 1-Brom-2-naphtylamin-pikrinsäure (Fig. 2) beispielsweise schneidet der Ast der Schmelzkurve: gelbe Verbindung-Base, der den gelben Körper als feste Phase hat, den entsprechenden Ast mit dem roten Körper im Umwandlungspunkt. Zu „Auftaukurven" und „Schmelzkurven" gesellt sich hier noch eine „Umwandlungskurve", die ausgehend von dem erwähnten Schnittpunkt der beiden Schmelzkurven parallel zur „Zusammensetzungskoordinate" verläuft, und zwar im Gegensatz zu den Auftaukurven in allen Punkten.

Beobachtet man z. B. das Gemisch 30 Proc. 1-Brom-2-naphtylamin: 70 Proc. 1-Brom-2-naphtylaminpikrat im Schmelzpunktsapparat, so erkennt man bei 61° deutlich den Beginn des Auftauens, feine rote

[1]) Soc. 83, 821 (1903).

Digitized by Google

Tröpfchen erscheinen. Oberhalb dieser Temperatur sieht man den gelben Bodenkörper innerhalb der roten flüssigen Phase. Bei 117° wandelt sich der gelbe Bodenkörper plötzlich in den roten Bodenkörper um. Diese Umwandlung ist deutlich zu beobachten. Bei 165°

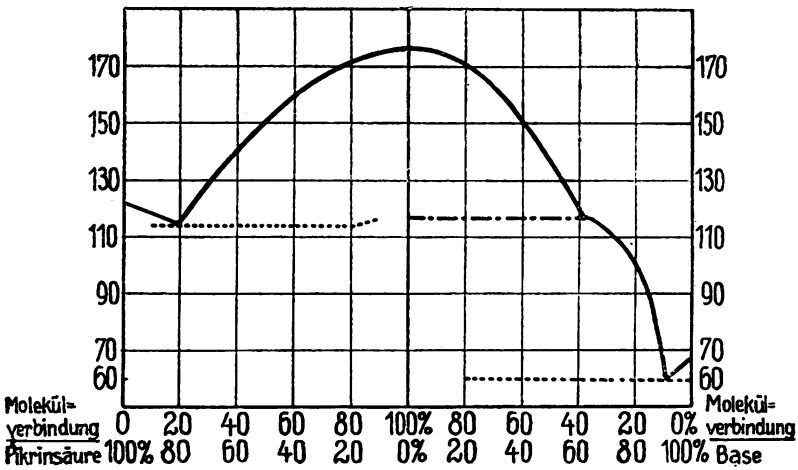


Fig. 2. Zustandsdiagramm des Systems Pikrinsäure-Molekülverbindung-1-Brom-2-Naphtylamin.

Domförmige Kurve: Schmelzkurve mit roter Form als Bodenkörper.
Gebogene Kurve: Schmelzkurve mit gelber Form als Bodenkörper.
Seitliche Kurven: Schmelzkurven mit einer reinen Komponente als Bodenkörper.
Gestrichelte Kurven: Auftaukurven.
Strich-punktierte Kurve: Umwandlungskurve.

verschwindet der rote Bodenkörper, das System ist vollständig durchschmolzen. Leider konnten die Auftaukurven der Systeme mit der tieffarbigen Verbindung nicht gefaßt werden, weil bei den hier in Frage kommenden Temperaturen die Umwandlung der roten Form in die stabile gelbe fast momentan verläuft.

Schlußbetrachtungen.

Die Existenz der beschriebenen komplexisomeren Verbindungen ist eine starke Stütze der Annahme lokalisierter Nebenvalenzkräfte. Sie trägt ihrerseits dazu bei, den Vorwurf zurückzuweisen, die Pfeiffersche Formulierung der

Digitized by Google

Molekülverbindungen bedeute eine „Rückkehr" zur „Bindestrich-Chemie".[1])

Naturgemäß deuten die zwischen den Strukturformeln der Moleküle gezogenen Verbindungsstriche nur an, auf welche Atome oder Atomgruppen das Zustandekommen der Bindung der Moleküle in der Hauptsache zurückzuführen ist, ohne alle Feinheiten der Kraftwirkungen von Molekül zu Molekül zum Ausdruck zu bringen.

Skraup und Eisemann[2]) haben im Rahmen einer größeren Untersuchung die Molekularvolumina der beiden komplexisomeren o-Brom-anilin-pikrinsäure-verbindungen[3]) ermittelt, wobei sich ergab, daß bei gewöhnlicher Temperatur die stabile gelbe Form (M.-V. = 208 ccm) ein größeres Molvolumen besitzt als die labile rote Form (M.-V. = 191 ccm). Bei der Umwandlung rot-gelb erfährt das System also eine Dilatation. Wir erklären diese Erscheinung mit Hilfe der Lokalisationstheorie durch die Annahme einer weitgehenden räumlichen Umlagerung innerhalb der einzelnen Brom-anilin-pikrinsäure-komplexe, die das Krystallgitter des festen Systems aufbauen. Die einzelnen Komplexe des gelben Körpers, in denen bei gewöhnlicher Temperatur die beiden Molekülarten durch Absättigung der Hydroxylgruppe gegen die Amidogruppe fester zusammengehalten werden, als das in den Komplexen der roten Form durch die Absättigung der Nitrogruppen gegen den benzoiden Kern der Fall ist, stellen räumliche Gebilde dar, deren Aneinanderreihung ein voluminöseres Krystallgitter entstehen läßt als das der isomeren metastabilen Komplexe. Bei der Umwandlung muß das System die zur Aufweitung des Gitters notwendige Arbeit leisten.

Wenn die Valenzkraftwirkung zwischen zwei Additionszentren groß genug ist, so findet Absättigung statt, tritt Komplexbildung ein, auch wenn dadurch Gebilde entstehen, die mehr Raum erfüllen, als die unverbundenen

---

[1]) D. Vorländer u. Eichenwald, B. 56, 1150 (1924).
[2]) A. 449, 1 (1926).
[3]) E. Hertel, B. 57, 1559 (1924); vgl. auch Z. Ang. 38, 466 (1925).

Digitized by Google

Komponenten oder weniger stabile Molekülverbindungen beanspruchen.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß nicht nur Verbindungen aromatischer Amine mit Polynitrophenolen in komplexisomeren Formen auftreten, sondern daß man auch in anderen Gebieten der Chemie der organischen und wohl auch der anorganisch-organischen Molekülverbindungen der Erscheinung der Komplexisomerie begegnen wird.

Verbindungen, die gleichzeitig Chinon und Polynitrokörper sind, sollten mit gewissen aromatischen Verbindungen Komplexisomere erwarten lassen, Träger mehrerer wirksamer Additionszentren mit komplexbilden-

Verbindung	Art	Farbe	Fixpunkt	Substanz	AgHal.	Gef. in Proc.	Ber. in Proc.
1-Brom-2-naphtylamin-pikrinsäure	I.	gelb	Umw.p. 117°	0,2273 g	0,0941 g	17,8 Br	17,7
	II.	dunkelrot	Schmelzp. 178	0,2593	0,1062	17,5 Br	17,7
1-Chlor-2-naphtylamin-pikrinsäure	I.	gelb	Umw.p. 130	0,2133	0,0738	8,56 Cl	8,74
	II.	dunkelrot	Schmelzp. 174	0,2845	0,09	7,83 Cl	8,74
1,6-Dibrom-2-naphtylamin-pikrinsäure	I.	gelb		0,1876	0,1323	30 Br	30,2
	II.	dunkelrot	Schmelzp. 131	0,1920	0,1359	30,1 Br	30,2
1-Brom-4-naphtylamin-2,6-dinitrophenol	I.	gelb	Schmelzp. 91,5	0,1785	0,0823	19,6 Br	19,7
	II.	rot	Schmelzp. 84,5	0,1806	0,0928	19,5 Br	19,7
1-Chlor-4-naphtylamin-2,6-dinitrophenol	I.	gelb	Umw.p. 76?	0,2231	0,0850	9,43 Cl	9,83
	II.	rot	Schmelzp. 81	0,1140	0,0831	9,6 Cl	9,83
o-Brom-anilin-pikrinsäure	I.	gelb	Umw.p. 95	0,2897	0,1354	19,91 Br	19,95
	II.	orange	Schmelzp. 128	0,2467	0,1102	20 Br	19,95
o-Jod-anilin-pikrinsäure	I.	gelb	Umw.p. 96	0,3274	0,1746	28,4 J	28,3
	II.	orange	Schmelzp. 112	0,3762	0,1965	28,2 J	28,3

Digitized by Google

den Metallsalzen. Systematische Untersuchungen auf diesem Gebiet sind im hiesigen Institut im Gange.

Analyse der Verbindungen.

Nähere Charakterisierung der zahlreichen dargestellten Molekülverbindungen, die als Analogiekörper zum Konstitutionsbeweis der Komplexisomeren herangezogen wurden, sowie ihre Analysendaten finden sich in den zitierten Schriften der Verfasser.[1])[2]) Von einer Wiedergabe an dieser Stelle soll der Raumersparnis halber Abstand genommen werden. Als Beleg für die Zusammensetzung der Komplexisomeren sind in folgender Tabelle die Resultate der Halogenbestimmungen der betreffenden Körper angegeben.

Anhang.

Schmelzpunktsregeln.

Den Regeln über die Farbe lassen sich solche über den Schmelzpunkt analog konstituierter Molekülverbindungen der Nitrokörper an die Seite stellen. Hierauf ist bisher noch nicht hingewiesen worden, weshalb im folgenden der Fassung der Regeln Tabellen angeschlossen werden, die das Belegmaterial möglichst vollständig zusammenstellen.

1. Die Verbindungen der aromatischen Körper mit 2,4,6-Trinitrotoluol haben ausnahmslos einen (meist bedeutend) tiefer liegenden Schmelzpunkt als die entsprechenden Verbindungen mit symm. Trinitrobenzol.

arom. Komponente	Mol. verh.	Schmelzp. d. Verb. m. $C_6H_3(NO_2)_3$	Schmelzp. d. Verb. m. $C_7H_5(NO_2)_3$	Diff. d. Schmelzp.
Naphtalin	1 : 1	152°	97—98°	— 57°
Phenanthren	1 : 1	158	84	— 74
Acenaphten	1 : 1	167—168	109	— 59
α-Methylketol	1 : 1	152	110	— 42
Dimethylindol	1 : 1	170	118	— 52

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 180. [2]) Vgl. Anm. 2, S. 180.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

arom. Komponente	Mol-verh.	Schmelzp. d. Verb. m. $C_6H_3(NO_2)_3$	Schmelzp. d. Verb. m. $C_7H_5(NO_2)_3$	Diff. d. Schmelzp.
Karbazol	1 : 1	204°	140°	— 64
Anilin	1 : 1	123—124	83—84	— 40
o-Toluidin	1 : 1	125—127	53—55	— 72
m-Toluidin	1 : 1	39	62—63	— 30
1,3,4-m-Xylidin . . .	1 : 1	96—98	43—45	— 53
1-Naphtylamin	1 : 1	214	141,5	— 73
2-Naphtylamin	1 : 1	162	113,5	— 49
1-Brom-2-naphtylamin .	1 : 1	192	121	— 72
1-Naphtol	1 : 1	158	110	— 48
Phenyl-1-naphtylamin .	1 : 2	130	73—74	— 54
Dibenzyl-1-naphtylamin	1 : 1	126	108	— 18
Benzyl-1-naphtylamin .	1 : 1	141	106	— 35
Azoxybenzol	1 : 2	123—124	64—66	— 60
Benzalphenylhydrazon .	1 : 2	134	84	— 50
m-Nitrobenzalphenyl-hydrazon	1 : 1	136	105—106	— 30

2. Die Verbindungen der aromatischen Körper mit Pikrylchlorid haben ausnahmslos einen (meist bedeutend) tiefer liegenden Schmelzpunkt als die entsprechenden Verbindungen mit symm. Trinitrobenzol.

arom. Komponente	Mol. verh.	Schmelzp. d. Verb. m. $C_6H_3(NO_2)_3$	Schmelzp. d. Verb. m. $C_6H_2(NO_2)_3Cl$	Diff. d. Schmelzp.
Naphtalin	1 : 1	152°	75—76°	— 76°
Phenanthren	1 : 1	158	88	— 70
Inden	1 : 1	101—102	39	— 62
α-Methylketol	1 : 1	152	115	— 37
Dimethylindol	1 : 1	170	140	— 30
Karbazol	1 : 1	204	155	— 40
1-Naphtylamin	1 : 1	214	111	— 103
1-Brom-2-naphtylamin .	1 : 1	191	114	— 77
Diphenylamin	1 : 2	109—110	63—66	— 45
	1 : 1	114—114,5	71	— 43
m-Nitrobenzalphenyl-hydrazon	1 : 1	136	98	— 38

Digitized by Google

3. Der Schmelzpunkt der Molekülverbindungen des Pikramids weicht nur wenig von dem der entsprechenden Verbindungen des symm. Trinitrobenzols ab.

arom. Komponente	Mol. verh.	Schmelzp. d. Verb. m. $C_6H_3(NO_2)_3$	Schmelzp. d. Verb. m. $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$	Diff. d. Schmelzp.
Naphtalin	1 : 1	152°	168—169	+ 16°
Anthrazen	1 : 1	164	165—170	+ 1—6
α-Methylketol	1 : 1	152	166	+ 14
Anilin	1 : 1	123—124	123—125	0
1-Naphtylamin	1 : 1	214	203	− 11
2-Naphtylamin	1 : 1	162	161,5	0
1-Brom-2-naphtylamin .	1 : 1	192,5	192,5	0
Dimethylanilin . . .	1 : 1	106—108	139—141	+ 32
$CH_2(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$ . .	1 : 1	114—114,5	106	− 8

4. Der Schmelzpunkt der Molekülverbindungen der Pikrinsäure weicht nur wenig von dem der entsprechenden mit symm. Trinitrobenzol ab, in den weitaus meisten Fällen liegt er etwas tiefer (Belege hierzu vgl. S. 191).

(Geschlossen den 18. Dezember 1926.)

Digitized by Google

Übergänge aus der Gruppe der Flavone in die des Catechins;

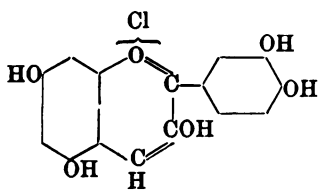
von *Karl Freudenberg* und *Alfred Kammüller.*

(22. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen[1].)

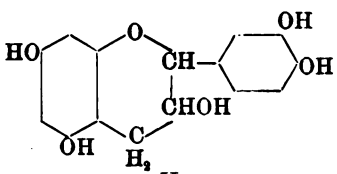
[Aus den chemischen Instituten der Techn. Hochschule zu Karlsruhe und der Universität Heidelberg.]

(Eingelaufen am 18. Oktober 1926.)

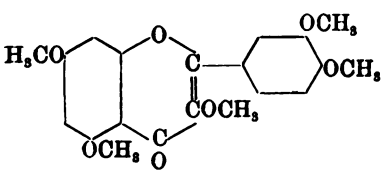
Cyanidin (I) läßt sich zum Racemat des Catechins aus Acacia catechu (Epicatechin, II) hydrieren.[2]) Aus Epicatechin wird durch Umlagerung das stereomere Catechin erhalten.[3]) Wir können nunmehr zeigen, daß sich auch Vertreter der Flavonole und Flavone in Catechinderivate umwandeln lassen.



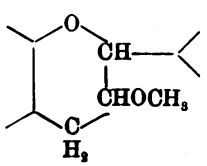
I



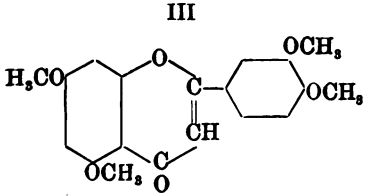
II



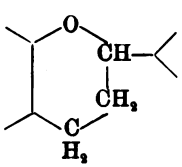
III



IV



V



VI

[1]) 21. Mitteilung: A. **446**, 87 (1925).

[2]) Mit H. Fickentscher, M. Harder u. O. Schmidt, A. **444**, 135 (1925).

[3]) Ebenda, sowie A. **437**, 288 (1924).

Digitized by Google

Pentamethyl-quercetin (III) nimmt in Eisessig in Gegenwart von viel Platin 3 Mol Wasserstoff auf. Aus dem Gemisch der Hydrierungsprodukte wurde mit einer Ausbeute von 11 Proc. Pentamethyl-d,l-epicatechin (IV) isoliert und als solches wie als Bromderivat mit den früher dargestellten Präparaten[1]) übereinstimmend gefunden.

Tetramethyl-luteolin (V) liefert mit einer Ausbeute von 24 Proc. den Tetramethyläther des Desoxy-(epi-)catechins (VI), der gleichfalls früher synthetisch[2]) und aus Epicatechin[3]) gewonnen wurde. Auch hier stimmen die Bromderivate überein.

Die Catechingruppe ist damit auf 2 Wegen mit dem Quercetin verbunden. Der eine ist der hier gezeigte, der andere führt über das Cyanidin, das in geringen Mengen aus Quercetin darstellbar ist[4]) und bei der weiteren Hydrierung Epichatechin liefert.

Versuche.

Hydrierung des Quercetin-pentamethyläthers.

Ein Schüttelgefäß wird mit 1 g Platinmohr und Eisessig beschickt. Die Flüssigkeit wird bis auf 2—3 ccm abgegossen und das Platin mit Wasserstoff gesättigt. Hierzu werden 0,50 g Pentamethyl-quercetin[5]) in 3 ccm Eisessig gegeben. Nachdem mit 2 ccm Eisessig nachgespült ist, wird unter Wasserstoff geschüttelt. Die Reaktion kommt nach Aufahme von 3 Mol Wasserstoff in 6—24 Stunden zum Stillstand.

6 Portionen (3 g in 110 ccm Eisessig) werden vereinigt. Die Lösung wird unter Rühren mit 100 ccm, nach $1^1/_2$ Stunden mit weiteren 65 ccm Wasser versetzt, der Niederschlag 2 Stunden nach der letzten Zugabe abgesaugt und mit

[1]) A. **444**, 141—143 (1925).

[2]) Mit H. Fickentscher u. W. Wenner, A. **442**, 320 (1925).

[3]) Mit H. Fickentscher u. M. Harder, A. **441**, 166 (1925); ferner A. **442**, 318 (1925).

[4]) R. Willstätter u. H. Mallison, Sitz.-Ber. preuß. Akad. d. Wiss. **1914**, 769.

[5]) K. Freudenberg, A. **433**, 236 (1923).

Digitized by Google

60-proc. Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird 3mal mit wäßrigem, heißem Alkohol (1 : 1) ausgezogen. Das Ungelöste wird verworfen. Die Abgüsse werden mit dem essigsauren Filtrat vereinigt. Die Flüssigkeit wird im Vakuum verdampft und der Rückstand wiederholt aus Alkohol–Wasser (1 : 1) umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt der feinen Krystallnadeln bei 112° bis 113° liegt. Ausbeute 250 mg, aus den Mutterlaugen werden noch 80 mg gewonnen.

4,845 mg Subst. 11,840 mg CO_2, 2,905 mg H_2O.

$C_{20}H_{24}O_6$ (360,19)	Ber. C 66,66	H 6,71
	Gef. „ 66,67	„ 6,70.

Die Mischprobe mit *Pentamethyl-d, l-epicatechin* (synthetisch und aus Epicatechin dargestellt) zeigt keine Depression. Das gleiche gilt für das *Bromderivat* (Schmelzp. 138°), das nach der früheren Vorschrift[1]) hergestellt wurde.

6,800 mg Subst.: 2,884 mg AgBr.

$C_{20}H_{23}O_6Br$ (432,1)	Ber. 18,20	Gef. 18,05.

Luteolin-tetramethyläther.

3 g Tetracetyl-luteolin (bereitet wie Pentacetyl-quercetin)[2]) werden in einem Rundkolben von 750 ccm, der mit Rührer, Thermometer und 2 Tropftrichtern versehen ist, in 21 ccm Dimethylsulfat unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach Zusatz von 10 ccm Methylalkohol werden im Laufe von 20—30 Minuten 30 ccm 50-proc. Kalilauge unter Rühren zugetropft. Danach werden gleichzeitig im Verlaufe von 30 Minuten weitere 70 ccm Dimethylsulfat und 90 ccm Kalilauge zugetropft. Die Temperatur soll 40° nicht übersteigen (Kühlung bereit halten). Nimmt die Wärme überhand oder färbt sich die Flüssigkeit rot, so wird die Ausbeute stark beeinträchtigt.

Die Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Nach einigen Stunden sind 2 g großenteils krystallin ausgeschieden. Durch wiederholtes Umkrystalli-

[1]) A. 444, 141 (1925).
[2]) Freudenberg, A. 433, 236 (1923).

Digitized by Google

sieren aus Aceton werden farblose prismatische Krystalle vom Schmelzp. 192° erhalten.

4,615, 4,235 mg Subst.: 11,310, 10,390 mg CO_2, 2,250, 2,060 mg H_2O. — 4,878 mg Subst.: 13,277 mg AgJ.[1])

$C_{19}H_{18}O_6$ (342,2)	Ber. C 66,65	H 5,30	OCH_3	36,24
	Gef. „ 66,83, 66,90	„ 5,45, 5,44	„	35,96.

Durch Entmethylieren und Acetylierung wird Tetracetylluteolin zurückerhalten (Mischprobe). Demnach war keine Kernmethylierung eingetreten.[2])

Hydrierung von Tetramethyl-luteolin.

In einem Schüttelgefäß werden 1,5 g Platinmohr unter 3 ccm Eisessig mit Wasserstoff gesättigt und mit der Lösung von 0,342 g Tetramethyl-luteolin (1 Millimol) in 10 ccm Eisessig versetzt. Zum Nachspülen sind noch einige Kubikzentimeter Eisessig nötig. Wenn 33 ccm Wasserstoff (3 Millimole) aufgenommen sind, wird vom Platin abgegossen, mit wenig Eisessig nachgespült, mit Luft geschüttelt und wieder mit Wasserstoff gesättigt. Jetzt wird eine zweite Portion Tetramethyläther eingebracht und dieser Vorgang noch 2mal wiederholt. Die vereinigten Lösungen werden vorsichtig mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Beim Schütteln ballt sich ein amorpher klebriger Niederschlag zusammen, der entfernt wird. Aus dem Filtrate scheidet sich bei Zugabe von mehr Wasser das Reaktionsprodukt krystallin ab. Der erwähnte amorphe Niederschlag wird auf Eis wiederholt mit wenig Methylalkohol angerieben. Der Rückstand wird mit der ersten Ausbeute vereinigt und mehrmals aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert. Schmelzp. 111°; das Gemisch mit Tetra-methyldesoxycatechin (VI)[3]) schmilzt ebenso. Ausbeute 0,33 g.

[1]) Wegen der Unlöslichkeit und des hohen Schmelzpunktes muß bei der Mikromethoxylbestimmung mehr Phenol zugesetzt und länger (bis zu 2 Stunden) gekocht werden. Leerversuche ergaben, daß diese Abänderung des gewöhnlichen Preglschen Verfahrens zulässig ist.

[2]) Vgl. A. G. Perkin u. L. H. Horsfall, P. Ch. S. 16, 181 (1900); Soc. 77, 1316 (1900); E. Vongerichten, B. 33, 2334 (1900).

[3]) A. 442, 320 (1925); 441, 166 (1925); 442, 318 (1925).

Digitized by Google

5,010 mg Subst.: 12,660 mg CO_2, 3,020 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_5$ (330,3)	Ber. C 69,06	H 6,72
	Gef. „ 68,93	„ 6,74.

Bromid. 0,100 g werden in 3 ccm Eisessig gelöst, mit 1,6 ccm 3-proc. Eisessig-Bromlösung und alsdann mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde wird mehr Wasser zugegeben und filtriert. Das Produkt wird aus Methyl- sowie Äthylalkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 155—156° unter Zersetzung. Das gleiche Verhalten zeigte ein aus Epicatechin bereitetes Präparat (Mischprobe).

6,053 mg Subt.: 2,756 mg AgBr.

$C_{19}H_{21}O_5Br$ (402,2)	Ber. Br 19,87	Gef. Br 19,38.

Synthesen von Abkömmlingen des Catechins;

von *Karl Freudenberg* und *Max Harder*.

(23. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen[1].)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingelaufen am 18. Oktober 1926.)

Unsere Arbeiten über das Catechin bedurften zur Abrundung noch einiger Versuche, über die im folgenden berichtet werden soll.

I.

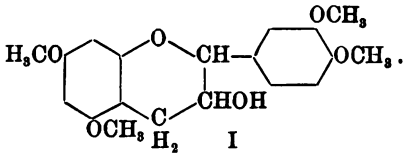
Die Grundlage für die Strukturformel des Catechins aus Uncaria und des Epicatechins aus Acacia bildet die Feststellung, daß das methylierte Reduktionsprodukt der Tetra-methyläther (I) der beiden diastereomeren Naturkörper ein Pentamethoxy-α,γ-diphenylpropan (II) ist[2]) und daß so-

[1]) 22. Mitteilung voranstehend.

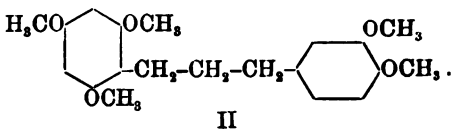
[2]) Zusammenstellung: A. **441**, 160, 167, 168 (1925); vgl. B. **56**, 2129 (1923); A. **442**, 313, 320 (1925). Am Pentamethylcatechin wurde das gleiche Ergebnis erzielt: B. **54**, 1205 (1921).

Digitized by Google

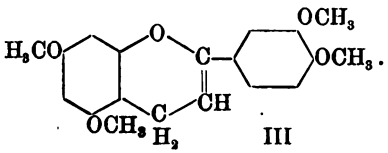
mit diesen Catechinen dasselbe Kohlenstoffgerüst eigentümlich ist wie den Flavonfarbstoffen und Anthocyanidinen. Später ist diese Auffassung durch die Synthese des Epicatechins aus Cyanidin[1]) sowie zahlreicher Derivate und Abbauprodukte im vollen Umfange bestätigt worden.[2]) In diesem Zusammenhang ist die durch viele gegenseitige Umwandlungen bewiesene Tatsache von Wichtigkeit, daß Catechin und Epicatechin diastereomer sind.[3])



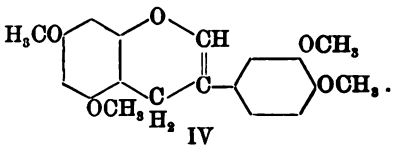
I



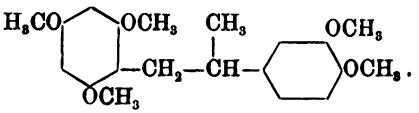
II



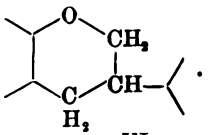
III



IV



V



VI

Während, wie gesagt, die Tetramethyläther (I) *beider* Naturkörper bei der Reduktion das gleiche Verhalten zeigen

[1]) A. **444**, 135 (1925).

[2]) Pentamethyl-d,l-epicatechin und dessen Bromderivat: Aus Pentamethyl-cyanidin A. **444**, 135 (1925); aus Pentamethyl-quercetin: vorstehende Abhandlung. Ein Hydrochalkon und sein Oxoniumsalz: A. **442**, 311 (1925). Tetramethoxy-flavan: Aus Epicatechin A. **441**, 157 (1925); synthetisch A. **442**, 311 (1925); aus Luteolin: vorstehende Abhandlung. Hier auch Tetramethoxy-brom-flavan. Tetramethoxy-flavan aus Tetramethyl-luteolinidin: diese Abhandlung.

[3]) A. **437**, 274 (1924). Die Übersicht auf S. 275 kann durch einen vom d,l-Epicatechin zum d,l-Catechin weisenden Pfeil ergänzt werden [A. **444**, 140 (1925)]. Vgl. ferner A. **441**, 158 (1925) u. **442**, 309 (1925). Die Frage, welchem der beiden Naturstoffe in bezug auf die abspaltbaren Elemente des Wassers die cis-, welchem die trans-Form zukommt, möchten wir im Gegensatze zu früher offen lassen.

Digitized by Google

(nach anschließender Methylierung Bildung von II), treten bei der Abspaltung von Wasser grundlegende strukturchemische Unterschiede auf. In der Epi-Reihe verläuft die Reaktion normal, es bildet sich aus dem Tetramethyl-*epicatechin* (I) leicht das Tetramethoxy-flaven III, das noch dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome besitzt und sich leicht in das α,γ-Diphenylpropan II verwandeln läßt. Anders das Tetramethyl *catechin* (gleichfalls I). Die Wasserabspaltung ist bisher auf zwei Wegen gelungen: entweder wird nach J. Drumm, M. Mac Mahon und H. Ryan das Hydroxyl durch Chlor ersetzt und nun mit Pyridin Chlorwasserstoff abgespalten,[1]) oder der Toluolsulfoester wird mit Chinolin umgesetzt.[2]) In beiden Fällen entsteht ein dem Flaven III strukturisomeres Produkt; denn es läßt sich nicht in das α,γ-Diphenylpropan II überführen, sondern es liefert ein isomeres Propanderivat.[3]) Daß dieses die Formel V und das Anhydroderivat des Tetramethyl-catechins die Struktur IV haben müsse, ergab sich aus folgenden Feststellungen. Das Anhydroderivat (IV) läßt sich hydrieren, wie bereits die irischen Autoren festgestellt haben. Das entstehende Derivat des 3-Phenylchromans (VI) wurde auf einem die Konstitution beweisenden Wege aus Phloroglucinaldehyd-dimethyläther und Homoveratrum-aldehyd synthetisiert.[4]) Es bleibt nun noch die Aufgabe übrig, die Ableitung der Formel V durch die Synthese zu bekräftigen.

1,3,5-Trimethoxyphenyl-essigsäure wird nach dem von F. Mauthner[5]) bei der Synthese der Trimethyl-homogallussäure angewendeten Verfahren dargestellt. Zu diesem Zwecke wird Trimethyl-phloroglucin-aldehyd mit Hippursäure nach E. Erlenmeyer jun.[6]) zu einem Oxazolinderi-

[1]) Proc. of the Roy. Irish Acad. **36**, B. 41 (1923), 149 (1924).

[2]) Mit H. Fikentscher u. M. Harder, A. **441**, 159 (1925); vgl. A. **442**, 312 (1925).

[3]) A. **442**, 320 (1925).

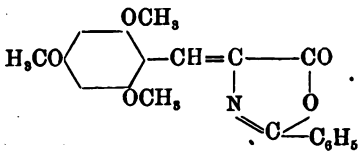
[4]) Mit G. Carrara u. E. Cohn, A. **446**, 87 (1925).

[5]) B. **41**, 3662 (1908); A. **370**, 368 (1909).

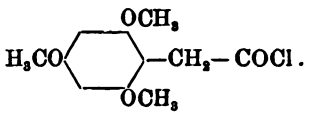
[6]) A. **271**, 164 (1892); vgl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch 2. Bd., 3. Teil 526 (1920).

Digitized by Google

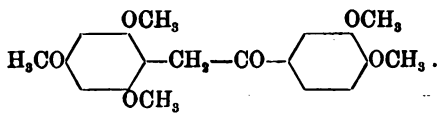
vat (VII) kondensiert, das mit Natronlauge zur 1,3,5-Trimethoxy-phenyl-brenztraubensäure gespalten wird. Diese wird nicht isoliert, sondern nach A. F. Holleman[1]) sogleich mit Wasserstoffsuperoxyd zur Trimethoxy-phenyl-essigsäure oxydiert. Deren Chlorid (VIII) wird mit Veratrol zum Keton IX kondensiert. Aus diesem entsteht mit Methylmagnesium-jodid ein Propylenderivat, vermutlich der Formel X, das in 2 Formen (geometr. Isomerie) auftritt. Beide liefern bei der Hydrierung mit Natrium und Alkohol das Pentamethoxy-α,β-diphenyl-propan V, das mit dem aus Catechin über das Anhydroderivat IV gewonnenen übereinstimmt.



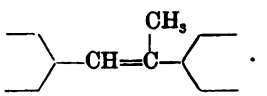
VII



VIII



IX



X

Die ins Gebiet der Pinakolinumlagerungen gehörende Verwandlung des Tetramethyl-catechins (I) in ein Derivat des 3-Phenyl-chromens (IV) ist damit erneut bestätigt. Daß dem Tetramethyl-catechin (I) nicht von vornherein eine dem Anhydroderivat IV entsprechende Struktur zukommt, geht aus der fest begründeten Stereomerie mit der Epi-Reihe sowie aus seiner Verwandlung in das Derivat II hervor.

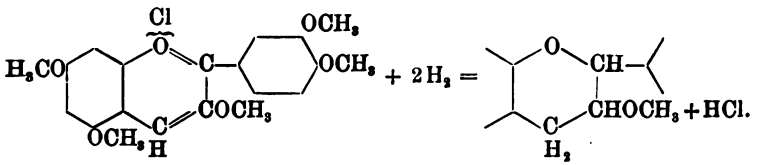
II.

Bei der Hydrierung des Pentamethyl-cyanidins (XI) zu Pentamethyl-d,l-epicatechin (XII)[2]) wurde beobachtet, daß das erste Mol Wasserstoff sehr rasch unter Entfärbung aufgenommen wird, während das zweite langsamer folgt. Bemühungen, die erste Hydrierungsstufe festzuhalten, waren

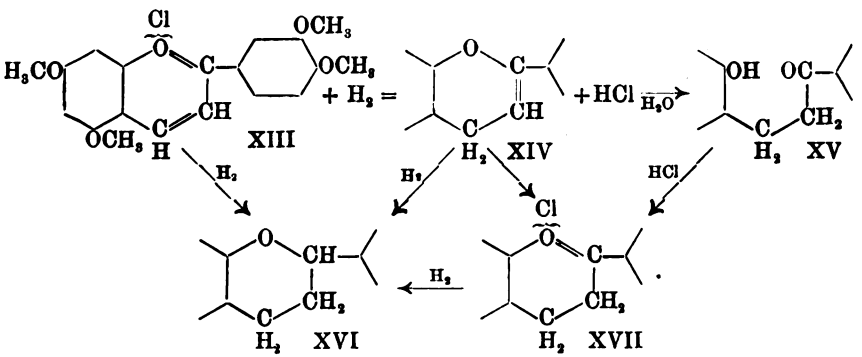
[1]) R. 23, 169 (1904). [2]) A. 444, 142 (1925).

Digitized by Google

ohne Ergebnis. Deshalb wurde der Versuch an einem einfacheren Anthocyanidin, dem *Tetramethyl-luteolinidin* (XIII)[1]) wiederholt. Hier ist die zu erwartende Zwischenstufe, das *Tetramethyl-anhydro-epicatechin* (Tetramethoxy-flaven XIV)[2]), bereits vom Epicatechin her bekannt. Statt ihrer wurde jedoch das Hydrochalkon XV erhalten, das durch Wasseranlagerung aus dem Flaven XIV entsteht, ein gleichfalls schon bekannter Übergang.[3]) Das Wasser entstammt der Salzsäure, die zur alkoholischen Lösung des Anthocyanidins zugegeben werden mußte; andernfalls ließ sich kein Zwischenprodukt festhalten.



XI XII



XIII XIV XV XVI XVII

Wenn dagegen die alkoholische Lösung des Tetramethyl-luteolinidin-chlorids XIII ohne Unterbrechung mit 2 Molen Wasserstoff hydriert wird, so entsteht sofort das Tetramethyl-desoxy-epicatechin (XVI). Wir sehen den Reaktionsverlauf folgendermaßen an: das Anthocyanidin-chlorid (XIII)

[1]) D. D. Pratt, R. Robinson u. P. N. Williams, Soc. 125, 199 (1924); D. D. Pratt u. R. Robinson, Soc. 127, 1128 (1925).

[2]) A. 441, 165 (1925).

[3]) A. 442, 316, 319 (1925).

Digitized by Google

wird durch 1 Mol Wasserstoff unter Entfärbung zum Flaven (XIV) hydriert. Wenn kein Wasser zugegen ist, geht die Reaktion unter Anlagerung eines zweiten Moles Wasserstoffs zwar langsamer bis zum Flavan XVI weiter, aber ohne eine genügend scharfe Abgrenzung gegen die erste Phase. Dabei spielt zwischendurch die früher beobachtete Bildung eines leicht hydrierbaren Oxoniumsalzes (XVII) aus dem Flaven (XIV) und Chlorwasserstoff ohne Zweifel eine fördernde Rolle. Ist Wasser zugegen, so überholt die Ringspaltung des Flavens (XIV) die Hydrierungsreaktion. Das entstandene Hydrochalkon (XV) wird unter diesen Umständen nur langsam verändert. Früher wurde gezeigt[1]), daß seine Hydrierung zum Flavan XVI nur dann gelingt, wenn es zuvor mit Chlorwasserstoff in Äther in Abwesenheit von Wasser in das Oxoniumsalz XVII verwandelt wird.

Versuche.

2-Phenyl-4-(2',4',6'-trimethoxybenzal)-oxazolon (VII).

5 g Phloroglucinaldehyd-trimethyläther, 5 g Hippursäure und 2 g entwässertes Natriumacetat werden innig gemischt und mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde auf 100° erhitzt. Die erkaltete Masse wird mit wenig Alkohol angerieben und der Rückstand mit Alkohol nachgewaschen. Das Produkt ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Krystalle. Schmelzp. 172°.

$C_{19}H_{17}O_5N$ (339,14)	Ber.	C 67,23	H 5,05
	Gef.	„ 67,10	„ 5,21.

2,4,6-Trimethoxy-phenyl-essigsäure.

2 g Oxazolon werden mit 20 ccm 10-proc. Natronlauge 5 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten werden bei 0° 10 ccm einer 10-proc. Wasserstoffsuperoxydlösung in kleinen Portionen zugegeben. Die Lösung bleibt 12 Stunden bei 20° stehen und wird mit Salzsäure versetzt. Die abgeschiedenen Krystalle werden aus wenig Methylalkohol um-

[1]) A. 442, 319 (1925).

Digitized by Google

krystallisiert und sind zur Weiterarbeit rein genug. Zur Analyse wurden sie noch mehrmals ebenso gereinigt. Schmelzpunkt 183°. Ausbeute 0,8 g.

$C_{11}H_{14}O_5$ (226,10)	Ber. C 58,39	H 6,24
	Gef. „ 58,68	„ 6,46.

Chlorid (VIII). 3 g Säure werden mit 2,4 g Phosphorpentachlorid und 30 ccm Acetylchlorid versetzt. Die Reaktionsmasse wird erst bei 0°, dann bei 20° gehalten. Reste von Phosphorpentachlorid werden mit Eisessig umgesetzt, dann wird im Vakuum abdestilliert und der krystalline Rückstand im gleichen Kolben 2mal mit Petroläther durchgerührt und gewaschen. Dann wird das Chlorid durch Evakuieren erneut getrocknet und sogleich weiter verarbeitet. Beim Erwärmen, Stehen und Umkrystallisieren zersetzt sich das Chlorid.

[2,4,6-Trimethoxy-phenyl]-[3,'4,'-dimethoxy-phenyl]-keton (IX).

Das Chlorid wird in 30 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und in Gegenwart von 3 g Aluminiumchlorid mit 3 g Veratrol kondensiert. Nachdem $^1/_2$ Stunde auf 50° gehalten ist, wird im Vakuum eingedampft und mit Eis zersetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther, dann mit Benzol und noch einmal mit einem Gemisch dieser Lösungsmittel ausgezogen. Die vereinigten Lösungen werden mit Sodalösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand krystallisiert aus wenig Methylalkohol und wird mit Äther gewaschen. Schmelzp. 144—145°. Ausbeute 1,5 g.

$C_{19}H_{22}O_6$ (346,3)	Ber. C 65,87	H 6,40
	Gef. „ 65,88	„ 6,51.

α-[2,4,6-Trimethoxy-phenyl]-β-[3,'4'-dimethoxy-phenyl]-propylen (X).

2 g Keton werden in 20 ccm Benzol gelöst und langsam zur Lösung von 0,5 g Magnesium in 3,5 g Jodmethyl und 15 ccm Äther gegeben. Dabei fällt ein Niederschlag aus. Er wird in der Reaktionsflüssigkeit 1—2 Stunden auf 70° erwärmt und bleibt 12 Stunden bei 20° stehen. Dann

Digitized by Google

wird bei 0° mit verdünnter Säure zerlegt und wiederholt in Gegenwart von etwas Schwefeldioxyd ausgeäthert. Die Äther–Benzollösung wird mit Sodalösung geschüttelt, getrocknet und im Vakuum verdunstet. Der Rückstand, der mit Methylalkohol fest wird, ist nicht einheitlich; er scheint aus dem tertiären Alkohol und dem Gemisch der Propylene zu bestehen. Um die Wasserabspaltung zu beenden, wird bei 1 mm destilliert. Zwischen 200° und 220° geht die Hauptmenge über; sie erstarrt sofort in Berührung mit Methylalkohol, aus dem wiederholt umkrystallisiert wird. Nadeln in Büscheln. Schmelzp. 89—90°. Ausbeute 0,9 g.

20,480 mg Subst.: 52,390 mg CO_2, 13,210 mg H_2O.

$C_{20}H_{14}O_5$ (344,3)	Ber.	C 69,74	H 7,03
	Gef.	„ 69,78	„ 7,22.

Gelegentlich wurden daneben rechteckige Krystalle vom Schmelzp. 101° erhalten. Beide Formen sind nebeneinander beständig. Wird das Gemisch oder die niederschmelzende Substanz in Alkohol gelöst und mit konz. Salzsäure bis zu eben beginnender Trübung versetzt, so fallen nach 12 Stunden auf weiteren Zusatz von Wasser einheitliche Blättchen vom Schmelzp. 101°.

21,290 mg Subst.: 54,290 mg CO_2, 12,980 mg H_2O.

Gef. C 69,54 H 6,82.

Die Substanzen sind stereomer.

α-[2,4,6-Trimethoxy-phenyl]-β-[3,'4'-dimethoxy-phenyl]-propan (V).

Beide Propylene verhalten sich bei der Reduktion gleich. 0,4 g werden in einigen Kubikzentimetern Alkohol heiß gelöst, mit 3 g Natrium und portionenweise mit 50 ccm Alkohol versetzt. Die Reaktion wird auf dem Wasserbade vorgenommen. Wenn das Natrium gelöst ist, wird in Wasser gegossen, filtriert und wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist gut. Schmelzp. 104—105°. (Mischprobe mit dem aus Catechin bereiteten Präparat.)[1].

[1]) A. 442, 321 (1925).

Digitized by Google

20,700 mg Subst.: 52,910 mg CO_2, 14,340 mg H_2O.

$C_{20}H_{16}O_5$ (346,3)	Ber.	C 69,33	H 7,57
	Gef.	„ 69,71	„ 7,75.

Der krystallographische Vergleich, den wir Herrn Erdmannsdörffer verdanken, hat die Übereinstimmung bestätigt:

„Beide Präparate bestehen aus langen, längsgerichteten Nadeln ohne terminale Flächen mit gerader Auslöschung; die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zur Längsrichtung = β; 2 E = etwa 60°; optisch +; Doppelbrechung stark, selbst dünne Nadeln zeigen Weiß höherer Ordnung. Wahrscheinlich monoklin."

Luteolinidin-tetramethyläther (XIII).

Die Synthese von R. Robinson[1]) erfuhr einige Abänderungen.

In eine Lösung von 1 g Phloroglucin-aldehyd-dimethyläther und 1,5 g Acetoveratron in 20 ccm absolutem Äther wird bei 0° 2 Stunden lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 12stündigem Stehen in Eis wird der offene Kolben unter eine Glocke auf Ätzkali gestellt, bis fast aller Chlorwasserstoff gebunden ist. Der schwarzrote Rückstand wird mit Äther, dann mit Chloroform ausgezogen. Dieses läßt das Anthocyanidin-chlorid ungelöst, das aus Methylalkohol und Salzsäure in schönen roten Krystallen erhalten wird. Ausbeute 0,9 g; Zersetzungsp. 153°.

[*2-Oxy-4,6-dimethoxy-benzyl*]-[*3,4'-dimethoxy-phenyl*]-*keton* (XV).

Die Lösung von 0,3 g Farbsalz in 20 ccm Alkohol (96 Proc.) und 2 Tropfen konz. Salzsäure wird in einem Schüttelgefäß zu 0,3 g Platin gegeben, das mit 10 ccm Alkohol übergossen und mit Wasserstoff gesättigt ist. Die Hydrierung wird nach Aufnahme von 15 ccm Wasserstoff unterbrochen. Ist die Lösung abdekantiert und das Platin mit Alkohol ausgewaschen, so kann es zur Hydrierung weiterer Portionen verwendet werden. Die schwach rote alkoholische Lösung wird mit Wasser bis zur Trübung versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wird

[1]) Soc. **125**, 199 (1924); **127**, 1128 (1925).

Digitized by Google

3 mal aus wenig Xylol, dann aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 138° (Mischprobe mit dem früher synthetisch und aus Epicatechin gewonnenen Produkt).[1])

Ber. C 65,88 H 6,41
Gef. „ 65,59 65,68 „ 6,48 6,47.

Durch Methylierung entsteht daraus das früher beschriebene Pentamethoxy-hydrochalkon.[2]) Schmelzp. 114° (Mischprobe).

Tetramethoxy-flavan (XVI).

Wird das Tetramethyl-luteolinidin-chlorid mit der dreifachen Menge Platin in absolutem Alkohol erschöpfend hydriert, so fällt auf Zusatz von Wasser das Flavan aus, das wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert wird. Schmelzpunkt 111° (Mischprobe mit den früheren Präparaten).[3])

Anhangsweise sei die Darstellung von *2,4,6-Trimethoxy-benzylalkohol* beschrieben. Phloroglucin-aldehyd-trimethyläther, der mit Platin und Wasserstoff in Essigäther Methyl-phloroglucin-trimethyläther liefert[4]), wird durch Nickel bei Zimmertemperatur nur bis zum Alkohol hydriert.

Die Lösung von 1 g Aldehyd in 20 ccm Alkohol wird zu einer mit Wasserstoff gesättigten Aufschlämmung von 4 g Nickel-Kieselgur[5]) in 20 ccm 50-proc. Alkohol gegeben. Die Wasserstoffaufnahme dauert bis zu 12 Stunden. Der Katalysator wird abfiltriert und wiederholt mit Alkohol ausgewaschen. Aus dem Filtrat fallen beim Verdampfen des Alkohols im Vakuum farblose Krystalle aus. Schmelzp. 63° (aus Petroläther). Die Ausbeute ist sehr gut.

4,960 mg Subst.: 11,110 mg CO_2, 3,090 mg H_2O.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198,1) Ber. C 60,58 H 7,12
Gef. „ 61,08 „ 6,97.

Der Alkohol ist gegen Säuren und heiße Lösungsmittel empfindlich.

---

[1]) A. **442**, 316, 319 (1925).
[2]) A. **442**, 317 (1925); vgl. A. **441**, 180 (1925).
[3]) A. **441**, 157 (1925); **442**, 320 (1925); vorst. Abhandlung.
[4]) Siedep. 1 mm 100—105°. Schmelzp. 27—28° (aus 75-proc. Methylalkohol). J. Herzig [M. 21, 853 (1900)] gibt 10—13° an.
[5]) C. Kelber, B. **49**, 55 (1916).

Digitized by Google

Über neue Umlagerungen und Umwandlungen von Oximen und Phenyl-hydrazonen

(ein Beitrag zum Kapitel der Beckmannschen Umlagerung);

von *Otto Diels*, *Otto Buddenberg* und *Sheng Wang*.

[Aus dem Chemischen Institute der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 3. November 1926.)

Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen stehen in einem gewissen Zusammenhang mit dem Phänomen der „Beckmannschen Umlagerung". Sie erscheinen deswegen bemerkenswert, weil sie uns mit neuen, merkwürdigen *Umlagerungen* und *Reaktionen* bekannt machen, die sich bei gewissen *Oximabkömmlingen* und auch bei *Methyl-phenyl-hydrazonen* bestimmter Zusammensetzung abspielen.

Bei Untersuchungen über das Verhalten von *Überchlorsäure* gegen Oxime und Phenyl-hydrazone[1]) hatte sich gezeigt, daß in der Mehrzahl der Fälle krystallisierte Perchlorate entstehen, die von Wasser oder Basen wieder in ihre Komponenten zerlegt werden.

So verhält sich auch das Monoxim des Benzal-diacetyls (I)[2]) und sein Methyläther (II)[3]):

I $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$.

II $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(:NOCH_3) \cdot CH_3$.

Dagegen erhält man aus dem *Perchlorat des Benzyläthers von* (I) (III) bei der Hydrolyse oder mit Basen *nicht* das Ausgangsmaterial, sondern *eine damit isomere Verbindung*, und ebenso erfährt das *Methyl-phenyl-hydrazon des Benzaldiacetyls* (IV)[4])

[1]) A. Pfeiffer, Dissert., Kiel 1925. — Sheng Wang, Dissert., Kiel 1926. — Yülan Dschang, Dissert., Kiel 1926. — O. Buddenberg, Dissert., Kiel 1926.

[2]) B. 46, 1864 (1913).

[3]) Nach Versuchen von Sheng Wang (1926). Vgl. B. 40, 1625 (1907).

[4]) B. 44, 885 (1911).

Digitized by Google

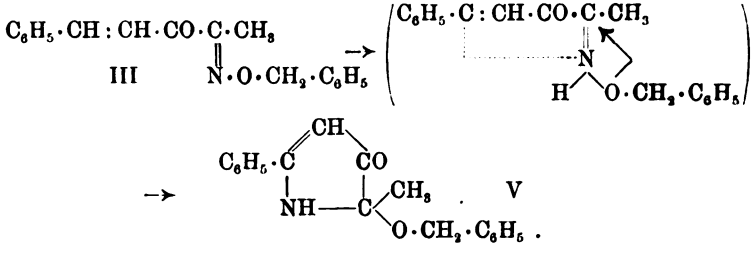
IV $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C[: N—N(CH_3)(C_6H_5)]CH_3$,

mit überraschender Leichtigkeit *eine Umlagerung, die der des eben erwähnten Benzyl-äthers* (III) *analog zu sein scheint.*

Was zunächst die Erscheinungen bei diesem *Benzyl-äther* betrifft, so entsteht bei der Hydrolyse seines Perchlorats ein Umlagerungsprodukt, das durch seine *Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff* und durch seine *große Reaktionsfähigkeit* auffällt. Durch diese Eigenschaften unterscheidet es sich fundamental von dem sehr beständigen und indifferenten Ausgangsmaterial. Schon hierdurch verbietet sich die nächstliegende Annahme einer normalen „Beckmannschen Umlagerung".

Es kommt hinzu, daß sich in dem Umlagerungsprodukt mit Hilfe von *Carboxäthyl-iso-cyanat*[1]) — bei der Empfindlichkeit der Substanz allerdings *nur* mit diesem Reagens — die Anwesenheit eines beweglichen Wasserstoffatoms sicher feststellen läßt, das weder in dem Ausgangsmaterial noch in dem Produkte einer normalen Umlagerung vorhanden sein kann.

Die eingehende Untersuchung der Verbindung hat zu der Vorstellung geführt, *daß die Umlagerung auf der Bildung eines fünfgliedrigen Ringsystems beruht, wobei die Gruppe —O—$CH_2 \cdot C_6H_5$ vom Stickstoff abgestoßen wird und an das benachbarte C-Atom wandert:*



Das Umlagerungsprodukt (V) wäre danach als Derivat eines *2,3-Dihydro-pyrrols* aufzufassen. Die Empfindlichkeit dieser Körperklasse gegen den Sauerstoff der Luft ist bekannt und ist — wie bereits erwähnt — auch der Verbin-

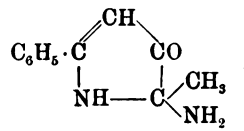
[1]) B. **39**, 686 (1906).

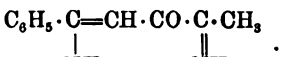
Digitized by Google

dung V in hohem Maße eigen. Auch die Reaktionsfähigkeit mit Carboxäthyl-iso-cyanat findet durch die Formel ihre Deutung.

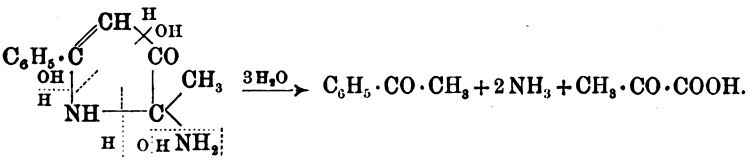
Von *Aminbasen*, wie *Anilin* oder *Piperidin* und *Ammoniak* wird die Verbindung sofort angegriffen: *In allen 3 Fällen wird 1 Molekül Benzylalkohol abgespalten* und *dafür der Rest:* $—NH·C_6H_5$, $—N·C_5H_{10}$, bzw. NH_2 *in das Molekül eingeführt.*

Der mit Ammoniak entstehenden Verbindung hat man Formel VI oder vielleicht auch VII beizulegen:

VI 

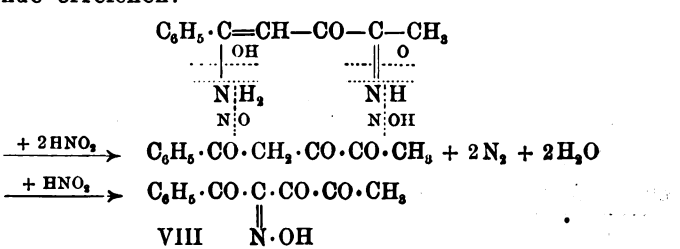
VII 

Beide Formulierungen tragen den beobachteten Umwandlungen dieser Substanz Rechnung: Von *Alkalien* wird sie in der Wärme unter Bildung von *Acetophenon und Ammoniak* gespalten:



Wird zu dieser Spaltung das mit *Anilin* gewonnene Produkt verwendet, so lassen sich als Spaltprodukte: *Ammoniak*, *Anilin* und *Acetophenon* nachweisen.

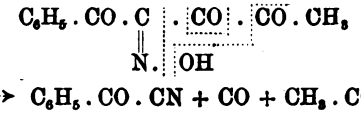
Auch die Beobachtungen bei der Reaktion des *Ammoniakproduktes* (VI bzw. VII) *mit salpetriger Säure* können als Beweis für die Richtigkeit der aufgestellten Formeln gelten. Es spielen sich dabei Vorgänge ab, die mit der Bildung eines *1-Methyl-6-phenyl-2,3,4,5-tetraketon-4-monoxims* (VIII) ihr Ende erreichen:



VIII

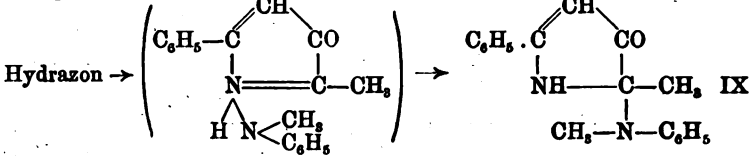
Digitized by Google

An diesem interessanten Oxim vollzieht sich besonders leicht und glatt die erste Phase der von Werner und Piguet[1]) entdeckten *„Beckmannschen Umlagerung zweiter Art"*, nämlich das Aufbrechen des Oximmoleküls unter Nitrilbildung. Bereits bei ganz gelinder Wärme (40—50°) zerfällt nämlich das Oxim in indifferenten Lösungsmitteln glatt in seine drei Bausteine: *Benzoyl-cyanid, Kohlenoxyd und Essigsäure*, die in seinem Molekül offenbar nur sehr schwach verankert sind:

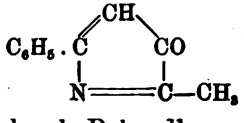


Es ist bereits oben erwähnt worden und verdient besonderes Interesse, daß auch das *Methyl-phenylhydrazon des Benzal-diacetyls* (IV) eine Reihe merkwürdiger Umwandlungen erleidet, die sich durch dieselbe Umlagerung wie beim Benzyläther des Benzal-diacetyl-monoxims (III) erklären lassen. *Sie beruhen auch in diesem Falle auf der Bildung eines Fünfringes und Abdrängung der am Stickstoff hängenden Gruppe* $-N(CH_3).C_6H_5$ *an das benachbarte C-Atom.*

Das Hydrazon, das an sich sehr beständig ist, wird bereits beim kurzen Kochen in methylalkoholischer Lösung im H-Strom in eine Verbindung *umgelagert*, die wohl Formel IX entspricht:



X

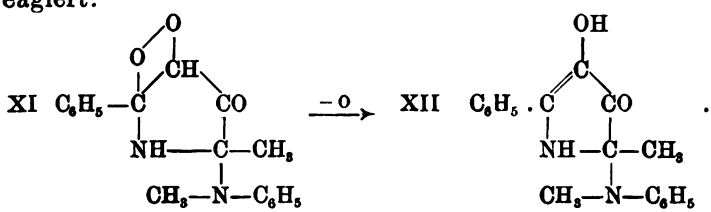


Sie läßt sich — durch Behandlung mit Ameisensäure-Äther im H-Strom — in eine Substanz (X) überführen, die sich durch *Abspaltung von Mono-methyl-anilin* bildet und als *Oxo-derivat eines Iso-pyrrols* erscheint:

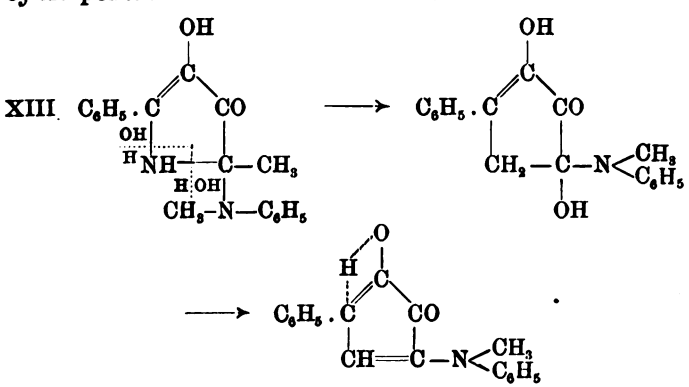
[1]) B. 37, 4295 (1904).

Digitized by Google

Ebenso wie das labile Isomere des oben erwähnten Oximbenzyläthers (V) *nimmt das Umlagerungsprodukt* IX *in wenigen Minuten 2 Atome Sauerstoff auf.* Auch das Hydrazon IV erleidet mit überraschender Leichtigkeit diese Oxydation, wenn der Sauerstoff *bei Gegenwart von etwas Ameisensäure, Schwefelsäure oder Überchlorsäure zur Wirkung kommt.* Es liegt dies zweifellos daran, daß unter der Wirkung dieser Säuren *das Hydrazon* IV *zunächst in die Verbindung* IX *umgelagert wird.* Das Oxydationsprodukt (XI) gibt unter verschiedenen Bedingungen 1 Atom Sauerstoff ab, wobei sich eine Substanz bildet (XII), die den Charakter eines Enols besitzt und mit o-Phenylen-diamin unter Chinoxalinbildung reagiert:



Beim Kochen mit *50-proc. Ameisensäure* wird diese (XII) tiefgreifend verändert: *Ammoniak tritt aus* und unter sukzessiver Aufnahme und Wiederabspaltung von Wasser, unter Ringöffnung und *Bildung eines neuen Cyclo-pentanringes* entsteht ein Produkt (XIII), daß sich als Phenyl-(methyl-anilido)-oxycyclo-pentadienon bezeichnen läßt:



In Übereinstimmung mit dieser Struktur erweist sich die

Digitized by Google

Verbindung als ungesättigt und reagiert mit o-Phenylendiamin unter Bildung eines normal zusammengesetzten Chinoxalins.

Versuche.

Benzyläther des Benzal-diacetyl-monoxims (III).

Zu einem gut gekühlten Gemisch von 75 g Diacetylmonoxim-benzyläther und 75 g frisch destilliertem Benzaldehyd wird das gleiche Volumen ebenfalls gut gekühlter 20-proc. methylalkoholischer Natronlauge zugegeben. Die sich nach kurzer Zeit abscheidende Krystallmasse wird abgesaugt und mit Wasser gründlich ausgewaschen. Das Rohprodukt wird dann im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet und durch Umlösen aus siedendem Methylalkohol gereinigt. Man erhält so schöne weiße, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 80°.

0,0940 g Subst.: 0,2660 g CO_2, 0,0537 g H_2O. — 0,1386 g Subst: 6,7 ccm N (18,5°, 757 mm).

$C_{18}H_{17}O_2N$	Ber. C 77,41	H 6,09	N 5,01
	Gef. „ 77,19	„ 6,39	„ 5,55.

Perchlorat. 15 g des Benzyläthers werden in 30 ccm warmem Eisessig gelöst. Man kühlt dann die Lösung soweit ab, bis sich die Substanz eben auszuscheiden beginnt, fügt sofort 9 g 70-proc. Überchlorsäure hinzu und läßt die Mischung sich in Eis völlig abkühlen. Das Perchlorat scheidet sich dann quantitativ ab. Aus Eisessig krystallisiert es in langen, weißen Prismen und schmilzt bei 95°. Über freier Flamme erhitzt, verpufft es heftig.

0,1302 g Subst.: 0,2741 g CO_2, 0,0685 g H_2O. — 0,0936 g Subst.: 3,15 ccm N (18°, 756,3 mm). — 0,1207 g Subst.: 0,0440 g AgCl.

$C_{18}H_{17}O_2N \cdot HClO_4$

Ber. C 57,00	H 4,74	N 3,69	Cl 9,23
Gef. „ 57,43	„ 5,89	„ 3,87	„ 9,02.

Hydrolytische Spaltung des Benzal-diacetyl-monoxim-benzyläther-perchlorats. Entstehung des Umlagerungsproduktes V.

Werden 10 g des Perchlorates in einer Reibschale mit viel Wasser innig verrieben, so bildet sich eine zunächst

Digitized by Google

fast weiche Masse, die aber bei weiterem Rühren oder nach kurzem Stehen steinhart wird. Sie wird zerrieben und auf der Nutsche so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Zur Reinigung wird das Rohprodukt *sehr vorsichtig* mit 30 ccm 75-proc. Methyl- oder Äthylalkohol auf dem Wasserbade unter ständigem Umrühren in Lösung gebracht. Wird dann die Lösung schnell in Eis abgekühlt, so scheiden sich lange, fast farblose, glänzende Nadeln einer neuen Verbindung aus, die nach dem Absaugen mit eiskaltem, verdünntem Alkohol gewaschen werden. Nach nochmaligem Umkrystallisieren schmilzt die Substanz bei 76°. Der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Benzal-diacetyl-monoxim-benzyläther liegt bei 55°.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum auf Ton über Phosphorpentoxyd bei tiefer Temperatur getrocknet.

0,1143 g Subst.: 0,3239 g CO_2, 0,0654 g H_2O. — 0,1052 g Subst.: 0,2987 g CO_2, 0,0545 g H_2O. — 0,0977 g Subst.: 0,2760 g CO_2, 0,0545 g H_2O. — 0,0932 g Subst.: 0,2634 g CO_2, 0,0542 g H_2O. — 0,1867 g Subst.: 8,8 ccm N (19,5°, 767,7 mm). — 0,1464 g Subst.: 6,3 ccm N (8°, 768,2 mm).

	$C_{18}H_{17}O_2N$									
Ber.	C 77,41				H 6,09				N 5,01	
Gef.	„ 77,32	77,46	77,07	77,10	„ 6,40	5,80	6,24	6,51	„ 5,44	5,24.

Die Verbindung, obwohl ausgezeichnet krystallisierend, zeichnet sich durch große Unbeständigkeit und Empfindlichkeit gegen den Sauerstoff der Luft aus. Sie muß daher im Vakuum über Phosphorpentoxyd im Eisschrank aufbewahrt werden, da sie sich sonst gelb färbt und zersetzt.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich.

Wird sie mit Alkalien gekocht, so erhält man als bequem faßbare Produkte *Ammoniak* und *Acetophenon.*

Einwirkung von Carboxäthyl-isocyanat auf (V).

Wird 1 g des reinen, sorgfältig getrockneten Umlagerungsproduktes in einem absolut trockenen Reagenzglas mit 0,5 g Carboxäthyl-isocyanat zusammengebracht, so reagieren die beiden Verbindungen sofort unter lebhafter

Digitized by Google

Erwärmung miteinander und es entsteht eine fast farblose, dickzähflüssige Masse. Fügt man zu dieser nach dem Abkühlen einige Kubikzentimeter absoluten Äther hinzu, so bildet sich eine weiße gelatinöse Masse, die sich beim längeren Stehen in der Kälte in weiße, flockige, feine Nadeln verwandelt. Die Verbindung schmilzt bei etwa 95°.

Zur Analyse wurde sie auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1022 g Subst.: 0,2517 g CO_2, 0,0594 g H_2O. — 0,1251 g Subst.: 7,85 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{22}H_{22}O_5N_2$	Ber. C 67,00	H 6,70	N 7,10
	Gef. „ 67,16	„ 6,50	„ 7,15.

Einwirkung von Aminbasen und Ammoniak auf (V).

1. *Verhalten gegen Anilin.* Eine Lösung von 10 g Umlagerungsprodukt in 16 ccm frisch destilliertem Anilin wird mit kleiner Flamme vorsichtig angewärmt, bis die Reaktion einsetzt. Die Temperatur steigt von selbst auf etwa 80°, wobei die zunächst hellbraune Lösung immer dunkler wird. Man überläßt die Reaktionsmasse zunächst einige Zeit sich selbst und kühlt dann mit Eis. Dabei scheidet sich nur eine geringe Menge von Krystallen ab. Fügt man aber 50—100 ccm Äther hinzu, so erhält man große Mengen eines gelben, krystallinischen Körpers, der abgesaugt und mit Äther gut ausgewaschen wird. Die neue Substanz läßt sich durch langes Kochen mit Alkohol in Lösung bringen und krystallisiert aus dieser Lösung beim Abkühlen in langen, gelben Prismen vom Schmelzp. 192—194° aus.

Zur Analyse wurde sie bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,0667 g Subst.: 0,1889 g CO_2, 0,0396 g H_2O. — 0,0931 g Subst.: 0,2627 g CO_2, 0,0533 g H_2O. — 0,0841 g Subst.: 7,7 ccm N (21,5°, 747,9 mm).

$C_{17}H_{16}ON_2$	Ber. C 77,26		H 6,06		N 10,60
	Gef. „ 77,26	76,98	„ 6,64	6,41	„ 10,24.

Wird die Verbindung mit Alkalien gekocht, so entstehen nebeneinander Ammoniak, Anilin und Acetophenon.

2. *Verhalten gegen Piperidin.* 3 g des Umlagerungsproduktes werden so in einen Kolben gefüllt, daß sie eine

Digitized by Google

möglichst große Fläche einnehmen. Dann werden 2 g Piperidin zugegeben und dieses durch Drehen des Kolbens nach und nach mit der ganzen Substanzmenge in Berührung gebracht. Die hierbei entstehende hellbraune, schmierige Masse wird abgekühlt und mit 15—20 ccm Äther übergossen. Dabei scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der nach 1 maligem Umkrystallisieren aus 95-proc. Alkohol bei 179° schmilzt und schöne weiße Prismen bildet.

0,1487 g Subst.: 0,4080 g CO_2, 0,1084 g H_2O. — 0,1434 g Subst.: 0,3929 g CO_2, 0,1040 g H_2O. — 0,1402 g Subst.: 13 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{16}H_{20}ON_2$	Ber. C 75,00		H 7,81		N 10,85
	Gef. „ 74,85	74,74	„ 8,16	8,12	„ 10,52.

3. *Verhalten gegen Ammoniak.* Werden 15 g des Umlagerungsproduktes mit 30 ccm äthylalkoholischem Ammoniak übergossen, so entsteht augenblicklich unter Erwärmung eine klare Lösung, und beim Abkühlen scheidet sich eine weiße, schwere Krystallmasse ab, die abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus heißem, 95-proc. Alkohol umkrystallisiert wird. Dabei krystallisiert sie in großen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 201°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1436 g Subst.: 0,3683 g CO_2, 0,0840 g H_2O. — 0,1205 g Subst.: 14,7 ccm N (9°, 750 mm).

$C_{11}H_{12}ON_2$	Ber. C 70,21	H 6,38	N 14,89
	Gef. „ 69,97	„ 6,55	„ 14,47.

Wird die Mutterlauge von dem bei 201° schmelzenden Rohprodukt im Vakuum eingedunstet, so scheidet sich eine zweite Krystallisation derselben Verbindung aus. Wird das Filtrat davon eingedunstet, der Rückstand ausgeäthert und der Äther abdestilliert, so erhält man eine große Menge von *Benzylalkohol.*

Einwirkung von salpetriger Säure auf das bei 201° schmelzende Ammoniakadditionsprodukt (VI bzw. VII). *Bildung des Monoxims vom Phenyl-methyl-1,2,3,4-tetra-keton.* (VIII).

5 g der bei 201° schmelzenden Substanz werden in 30 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung

Digitized by Google

mit einer Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 6 ccm Wasser versetzt, wobei lebhafte Stickstoffentwicklung stattfindet. Die gelbbraune Reaktionsflüssigkeit überläßt man längere Zeit unter Eiskühlung sich selbst, wobei sich große, gelbe, stechend und nach Blausäure riechende Krystallblättchen abscheiden, die abgesaugt, auf Ton abgepreßt und über Natronkalk getrocknet werden. In allen organischen Lösungsmitteln sind sie sehr leicht löslich und zersetzen sich dabei. Zur Reinigung wird die Verbindung am besten in gekühltem, reinem Äther aufgenommen, filtriert und der Äther abgedunstet. Dabei hinterbleibt eine schwefelgelbe, gut krystallisierte Substanz, die beim langsamen Erwärmen unter Zersetzung bei 56° schmilzt. Sie ist ziemlich flüchtig und verschwindet daher allmählich beim Liegen auf der Tonplatte.

Zur Analyse wurde sie auf Ton über Phosphorpentoxyd bei tiefer Temperatur getrocknet.

0,1162 g Subst.: 0,2564 g CO_2, 0,0464 g H_2O. — 0,1154 g Subst.: 0,2544 g CO_2, 0,0462 g H_2O. — 0,1061 g Subst.: 0,2340 g CO_2, 0,0440 g H_2O. — 0,2406 g Subst.: 13,7 ccm N (18°, 756,6 mm). — 0,1132 g Subst.: 6,6 ccm N (19,5°, 756,4 mm).

	$C_{11}H_9O_4N$								
Ber.	C 60,27			H 4,11			N 6,39		
Gef.	„ 60,20	60,14	60,16	„ 4,47	4,48	4,64	„ 6,55	6,66.	

Wird die Verbindung mit Wasser gekocht, so tritt starker Geruch nach *Blausäure* auf, und aus der Flüssigkeit krystallisiert *Benzoesäure* aus.

Fügt man zu einer Suspension des Stoffes in wenig Wasser tropfenweise Ammoniak hinzu, so löst er sich unter stürmischer Entwicklung von *Kohlenoxyd* und *Blausäure* unter Erwärmung auf, und beim Abkühlen scheidet sich *Benzamid* ab.

Spaltung des 1-Methyl-6-phenyl-2,3,4,5-tetraketon-4-monoxims in Benzoylcyanid, Kohlenoxyd und Essigsäure.

Wird 1 g des Oxims mit 2 ccm reinem Benzol *ganz gelinde* erwärmt, so setzt eine lebhafte Gasentwicklung ein, und es spaltet sich genau die für 1 Mol. berechnete Menge

Digitized by Google

Kohlenoxyd ab. Sobald die Gasentwicklung aufhört, ist die Substanz in Lösung gegangen und die Reaktion beendet. Beim Abdunsten des Benzols hinterbleiben *Benzoylcyanid* und *Essigsäure* in annähernd der berechneten Menge und lassen sich nach den üblichen Methoden leicht charakterisieren.

Spaltung des bei 201° schmelzenden Ammoniak-Einwirkungsproduktes mit Alkalien: Bildung von Ammoniak und Acetophenon.

Werden 2 g der Substanz in einem mit absteigendem Kühler versehenen Kölbchen mit 20—30 ccm 33-proc. Kalilauge gekocht, so entweicht mit den Dämpfen viel Ammoniak, und es destilliert eine milchige Flüssigkeit über, die den starken Geruch des Acetophenons besitzt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat klar abläuft und der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Die übergegangene Flüssigkeit wird dann ausgeäthert und der Äther getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine Flüssigkeit, die sich durch ihre Eigenschaften und Umsetzungen als Acetophenon charakterisieren läßt.

Verhalten des Benzal-diacetyl-methyl-phenyl-hydrazons gegen Sauerstoff. Bildung von XI.

a) in *Benzol:* 2 g des Ausgangsmaterials werden in 100 ccm Benzol gelöst und in einer Schüttelbirne 2 Tage lang mit Sauerstoff unter geringem Überdruck geschüttelt. Abgesehen von einem geringen Sauerstoffverlust, der wohl auf die lange Dauer des Schüttelns zurückzuführen ist, tritt keine Absorption des Gases ein, und aus der Lösung läßt sich das Hydrazon unverändert zurückgewinnen. — Auch bei 50° ist das Ergebnis ein vollständig negatives. —

b) in *Ameisensäure – Äther:* In einer Wasserstoffatmosphäre löst man 3 g des Hydrazons in 4 ccm wasserfreier Ameisensäure, fügt 30 ccm reinen Äther hinzu und läßt die Flüssigkeit unter völligem Ausschluß von Luft so lange stehen, bis sie sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hat. Hierauf wird sie mit Sauerstoff geschüttelt. Die Absorption verläuft sehr schnell, das Additionsprodukt scheidet sich bald in gelben Krystallen ab, und nach wenigen Minuten ist die Sauerstoffaufnahme praktisch beendet.

Es werden aufgenommen 162 ccm O, reduziert auf Normalverhältnisse 149 ccm. Berechnet sind 242 ccm. Es reagieren demnach 61,7 Proc. der Substanz mit Sauerstoff.

Digitized by Google

Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt und zur Entfernung der Ameisensäure mit Äther gewaschen. Die Ausbeute beträgt 2 g.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Essigester umkrystallisiert und im Vakuum bei 57° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,0897 g Subst.: 0,2291 g CO_2, 0,0518 g H_2O. — 0,1242 g Subst.: 0,3162 g CO_2, 0,0687 g H_2O. — 0,1182 g Subst.: 9,5 ccm N (19°, 757,8 mm). — 0,1086 g Subst.: 8,6 ccm N (18°, 756,9 mm). — 0,0994 g Subst.: 7,9 ccm N (19°, 757,5 mm).

$C_{18}H_{16}O_3N_2$	Ber.	C 69,65		H 5,85		N 9,03		
	Gef.	„ 69,68	69,46	„ 6,46	6,19	„ 9,21	9,11	9,11.

Die Verbindung zersetzt sich bei 127°, doch hängt dieser Punkt sehr von der Art des Erhitzens ab. Bei ganz langsamem Erhitzen schmilzt die Substanz sogar schon bei 110° unter Schwarzfärbung.

Sie ist wenig löslich in Äther und läßt sich außer aus Essigester aus Chloroform, Aceton, Benzol und verdünntem Alkohol umkrystallisieren, wobei sie entweder in sechsseitigen Tafeln oder in Rhomboedern herauskommt. —

Die Verbindung ist im Dunklen sehr lange haltbar, im Lichte zersetzt sie sich aber allmählich unter Rotfärbung.

c) mit *Schwefelsäure oder Überchlorsäure:* Eine Suspension von 3 g Substanz in 9 ccm Essigsäureanhydrid, Alkohol oder Aceton wird mit einem kleinen Tropfen konz. Schwefelsäure oder noch besser Überchlorsäure tüchtig verrührt. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit, und nach kurzer Zeit tritt Lösung ein. Läßt man dann das Gefäß unter häufigem Schütteln und Reiben mit einem Glasstabe *offen* in Eis stehen, so beginnt nach etwa $^1/_2$ Stunde vom Rande her die Abscheidung von Krystallen. Nach 5 Stunden werden diese filtriert und mit etwas Äther nachgewaschen. Die Ausbeute beträgt 2 g.

Aussehen, Schmelzpunkt und Analyse erbringen den Beweis, daß diese Verbindung identisch ist mit der in dem vorhergehenden Abschnitt beschriebenen.

0,1208 g Subst.: 9,5 ccm N (19°, 757,3 mm).

$C_{18}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 9,03 Gef. N 9,01.

Digitized by Google

Verhalten von Anisal-diacetyl-methyl-phenyl-hydrazon gegen Sauerstoff.

3 g der in der Überschrift genannten Verbindung werden in 3 ccm Ameisensäure gelöst, die Lösung wird dann mit 30 ccm Äther versetzt und mit Sauerstoff geschüttelt. Auch in diesem Falle geht die Sauerstoffaufnahme rasch vor sich, und das Reaktionsprodukt fällt schon während des Schüttelns aus. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Äther und Trocknen wurde die Substanz zur Analyse nochmals aus Essigester umkrystallisiert.

0,1079 g Subst.: 7,85 ccm N (21°, 768 mm).

$C_{19}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 8,24 Gef. N 8,38.

Der Zersetzungspunkt der Verbindung liegt bei 122°. Farbe, Löslichkeit und Krystallform sind sehr ähnlich wie bei der Benzalverbindung.

Umlagerungsprodukt (IX) *des Benzal-diacetyl-methyl-phenyl-hydrazons.*

Werden 5 g des Hydrazons in 20 ccm reinem Methylalkohol suspendiert und *im Wasserstoffstrom* am Rückflußkühler gekocht, so wird das Gemisch allmählich dünnflüssig und meistens ist nach 60—80 Minuten die Substanz mit roter Farbe in Lösung gegangen. Kühlt man nach erfolgter Lösung sofort in Eis, so fällt in geringer Menge das krystallisierte Umlagerungsprodukt vom Schmelzp. 117—118° aus. Der Rest läßt sich durch Eindunsten in einem vorher mit Wasserstoff gefüllten Exsiccator als undeutlich krystallinisches Pulver von demselben Schmelzpunkt gewinnen.

Man kann auch so verfahren, daß man das Kochen nach eingetretener Lösung noch 10 Minuten fortsetzt und dann die Reaktionsflüssigkeit mit 60 ccm warmem Wasser versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein rotes Öl ab, das nach dem Abgießen der wäßrig-alkoholischen Schicht durch Schütteln mit 15 ccm Methylalkohol leicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Alle diese Operationen müssen im Wasserstoffstrom vorgenommen werden. Auch das Abfiltrieren und Trocknen der Substanz hat unter Kohlendioxyd

Digitized by Google

zu geschehen, da sie in feuchtem Zustande mit großer Begierde Sauerstoff anzieht.

Die Ausbeute beträgt 3,5 g. — Der Schmelzpunkt des Umlagerungsproduktes liegt bei 117—118°. Zur Analyse wurde es im Vakuum bei 57° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1029 g Subst.: 0,2894 g CO_2, 0,0625 g H_2O. — 0,1158 g Subst.: 0,3242 g CO_2, 0,0699 g H_2O. — 0,1482 g Subst.: 0,4058 g CO_2, 0,0868 g H_2O. — 0,1038 g Subst.: 9,3 ccm N (19°, 759,5 mm).

$C_{18}H_{18}ON_2$	Ber. C 77,69		H 6,47		N 10,07
	Gef. „ 76,73	76,38	„ 6,80	6,76	„ 10,30.

Die Verbindung besitzt eine gelbe Farbe.

Schüttelt man ihre methylalkoholische Lösung mit Sauerstoff, so fällt nach kurzer Zeit der Körper XI mit dem Zersetzungspunkt 126—127° aus.

Läßt man aber die Lösung oder die Suspension der Substanz offen an der Luft stehen, so bildet sich nach einiger Zeit die Verbindung XII, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 149° schmilzt.

Spaltung des Umlagerungsproduktes IX *in Methylanilin und das Iso-pyrrolderivat* X.

Werden 5 g Benzal-diacetyl-methyl-phenyl-hydrazon in einem Gemisch von 1,5 ccm wasserfreier Ameisensäure und 6 ccm Äther suspendiert und im Wasserstoffstrome auf dem Wasserbade erwärmt, so geht das Hydrazon sehr bald unter Umlagerung in Lösung. Man erhitzt nun zum Sieden, wobei nach etwa 50 Minuten die Abscheidung eines hellgelb gefärbten Körpers in feinen Nädelchen beginnt. Nach 1 Stunde wird der Versuch unterbrochen und nach dem Abkühlen die harte, bröcklige Masse mit Alkohol verrieben, filtriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das so gewonnene Produkt, dessen Menge 2,32 g beträgt, färbt sich beim Erhitzen von etwa 210° ab rötlich und schmilzt bei 220—221° unter Schwarzfärbung und Zersetzung.

Zur Analyse wurde die Substanz aus der 140fachen Menge Isopropylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

Digitized by Google

0,1000 g Subst.: 0,2826 g CO_2, 0,0548 g H_2O. — 0,0835 g Subst.: 6,25 ccm N (18°, 748,3 mm). — 0,0567 g Subst.: 4,2 ccm N (18°, 762,9 mm).

$C_{11}H_9ON$	Ber.	C 77,16	H 5,30	N 8,19	
	Gef.	„ 77,10	„ 6,13	„ 8,51	8,59.

Die von Alkohol und Äther durch Destillation befreite Mutterlauge wird alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Dabei geht in reichlicher Menge Methylanilin über, das — in der üblichen Weise gereinigt und getrocknet — bei 191—192° (unkorr.) siedet. Zur Identifizierung wurde daraus das N-Methyl-acet-anilid dargestellt. Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt, sowie seine Mischprobe mit einem Vergleichspräparat schmolzen bei 100°.

0,1049 g Subst.: 8,7 ccm N (16°, 749,6 mm).

$C_9H_{11}ON$ Ber. N 9,39 Gef. N 9,53.

Überführung des Umlagerungsproduktes IX *in das Phenyl-hydrazon der Verbindung* XII.

5 g Benzal-diacetyl-methyl-phenyl-hydrazon werden in der eben geschilderten Weise durch Kochen mit Methylalkohol im Wasserstoffstrome umgelagert. Die Lösung wird dann mit einem Gemisch von 4 g Phenyl-hydrazin, 10 ccm 50 proc. Essigsäure und 10 ccm Methylalkohol versetzt und noch $^1/_2$ Stunde im Wasserstoffstrome erhitzt. Nach dem Abkühlen und mehrstündigem Stehen scheidet sich ein Öl ab, das aber keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Das Reaktionsgemisch wird daher in verdünnte Essigsäure gegossen, ausgeäthert, die ätherische Schicht mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt wieder ein Öl, das ebenfalls nicht krystallisiert. Läßt man aber die methylalkoholische Lösung offen stehen, so fällt nach kurzer Zeit ein Körper aus, der nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch ist mit dem später zu beschreibenden Phenyl-hydrazon der Verbindung XII.

Darstellung der Verbindung XII.

a) unter Verwendung von *Sauerstoff*. 5 g Benzal-diacetyl-methyl-phenyl-hydrazon werden in einer Mischung

Digitized by Google

von 20 ccm Methylalkohol und 3 ccm Wasser suspendiert und am Rückflußkühler etwa 1 Stunde bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Das Wasser beteiligt sich dabei nicht an der Reaktion, sondern bewirkt nur ein schnelleres Ausfallen der neuen Verbindung.

Man läßt abkühlen und gießt die Flüssigkeit in ein Gefäß, das bis zum Rande gefüllt sein muß. Schon nach kurzer Zeit beginnt dann die Krystallisation, die durch Umrühren und Reiben befördert wird.

Man läßt die Lösung noch 24 Stunden offen stehen, kühlt in Eis, filtriert die Krystallmasse und wäscht sie mit etwas Äther aus. Die Ausbeute beträgt 4 g. Der bei 145° (unter Zersetzung) liegende Schmelzpunkt des Rohproduktes läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigester oder Benzol auf 151° erhöhen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,0998 g Subst.: 0,2688 g CO_2, 0,0609 g H_2O. — 0,1073 g Subst.: 0,2888 g CO_2, 0,0634 g H_2O. — 0,1015 g Subst.: 8,5 ccm N (20°, 767,9 mm). — 0,1089 g Subst.: 9,05 ccm N (20°, 765,2 mm). — 0,0869 g Subst.: 7,3 ccm N (20°, 764,7 mm). — 0,1172 g Subst.: 9,85 ccm N (19°, 767,9 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$

Ber. C 73,44 H 6,17 N 9,52

Gef. „ 73,48, 73,43 „ 6,83, 6,61 „ 9,70, 9,58, 9,67, 9,77.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,4644 g Subst. gaben in 13,30 g Phenol eine Depression von 0,884°.

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ Ber. M 294 Gef. M 285.

Die intensiv gelb gefärbte Verbindung krystallisiert aus Essigester in rechtwinkligen, vorwiegend quadratischen Täfelchen, die an den Ecken häufig abgestumpft sind, aus Alkohol in Form sechsseitiger Blättchen. Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Pyridin, wenig löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Essigester.

b) mit *alkalischem Wasserstoffsuperoxyd*: 5 g des Hydrazons werden in der beschriebenen Weise mit Methylalkohol umgelagert. Hierauf werden zu der abgekühlten Lösung nacheinander 40 ccm Methylalkohol, 10 ccm 15-proc. Wasserstoffsuperoxyd und 5 ccm 2 n-Natronlauge hinzugefügt. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei stark, und man muß durch

Digitized by Google

Kühlen dafür Sorge tragen, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Sobald die Selbsterwärmung ganz nachgelassen hat, versetzt man unter Umschütteln mit 200 ccm Wasser in kleinen Portionen. Man erhält so die Verbindung in orangegefärbten Flocken, die filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute 4,3 g. — Der bei 151° liegende Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt beweisen die Identität der Substanz mit Verbindung XII.

Phenylhydrazon der Verbindung XII.

2 g der Verbindung XII werden mit 2 g Phenylhydrazin kurze Zeit erwärmt. Die Reaktionsmasse wird nach dem Abkühlen mit verdünnter Essigsäure verrieben. Das sich hierbei abscheidende gelbe Harz läßt sich durch Behandlung mit Methylalkohol zur Krystallisation bringen und bildet dann derbe Prismen, die zunächst unscharf zwischen 99—111° unter Zersetzung schmelzen. — Die Ausbeute beträgt 2 g.

Zur Analyse wurde die Substanz gründlich mit verdünnter Essigsäure und Methylalkohol gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,0738 g Subst.: 0,2030 g CO_2, 0,0446 g H_2O. — 0,0471 g Subst.: 6,2 ccm N (23°, 775,5 mm).

$C_{24}H_{24}ON_4$	Ber. C 74,96	H 6,29	N 14,58
	Gef. „ 75,04	„ 6,76	„ 15,17.

Semicarbazon der Verbindung XII.

Wird eine Lösung von 1,8 g der Verbindung XII in 15 ccm Methylalkohol mit einer wäßrigen Lösung der berechneten Menge essigsauren Semicarbazids $1^1/_2$ Stunden gekocht, so scheidet sich beim Abkühlen das Semicarbazon aus. Es wird mit Wasser und Methylalkohol gewaschen und getrocknet. Seine Menge beträgt 1,25 g. — In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich; aus einem Gemisch von 1 Teil Eisessig und 3 Teilen Essigester läßt es sich aber in Form gelber Nadeln erhalten.

Zur Analyse wurde es im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,0547 g Subst.: 0,1309 g CO_2, 0,0314 g H_2O. — 0,0561 g Subst.: 9,6 ccm N (18°, 764 mm).

Digitized by Google

$C_{19}H_{21}O_2N_5$	Ber. C 64,93	H 6,03	N 19,94
	Gef. „ 65,28	„ 6,42	„ 20,08.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei etwa 180°.

Chinoxalinderivat aus der Verbindung XII.

1,5 g der Verbindung XII und 0,55 g o-Phenylendiamin werden in 9 ccm Methylalkohol 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Überläßt man dann die Reaktionsflüssigkeit 24 Stunden sich selbst, so scheiden sich 1,2 g des Chinoxalins in orangefarbigen Krystallen aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Essigester bei 158—159° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 80° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1449 g Subst.: 0,4130 g CO_2, 0,0805 g H_2O. — 0,0981 g Subst.: 0,2829 g CO_2, 0,0590 g H_2O. — 0,0716 g Subst.: 9,5 ccm N (14°, 756,7 mm). 0,0714 g Subst.: 9,4 ccm N (14°, 762,0 mm).

$C_{24}H_{22}N_4$	Ber. C 78,64	H 6,06	N 15,30
	Gef. „ 77,76, 78,67	„ 6,22, 6,73	„ 15,52, 15,52.

Verbindung XIII.

Werden 4 g der Verbindung XII in 60 ccm 50-proc. Ameisensäure suspendiert und auf dem Wasserbade erwärmt, so geht sie in Lösung, und schon in der Wärme beginnt die Krystallisation einer neuen Substanz (XIII). Sie wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und schmilzt dann bei 197—198°. Beim wiederholten Umkrystallisieren aus Eisessig oder Essigester steigt der Schmelzpunkt auf 200—201°. Die Ausbeute ist wechselnd. Sie beträgt im günstigsten Falle 1,6 g. — In der Mutterlauge läßt sich Ammoniak in reichlicher Menge sicher nachweisen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1674 g Subst.: 0,4756 g CO_2, 0,0861 g H_2O. — 0,1454 g Subst.: 6,6 ccm N (18°, 756,2 mm). — 0,1722 g Subst.: 7,6 ccm N (18°, 755,7 mm).

$C_{18}H_{15}O_2N$	Ber. C 77,94	H 5,46	N 5,06.
	Gef. „ 77,51	„ 5,76	„ 5,07.

Die Substanz stellt in reinem Zustande schwach gelblich gefärbte, meist abgestumpfte Doppelpyramiden dar und

Digitized by Google

zeichnet sich durch große Beständigkeit gegen die meisten Reagenzien aus.

Chinoxalinderivat. 1,3 g der Verbindung XIII und 0,52 g o-Phenylendiamin werden in 140 ccm Methylalkohol unter Zusatz von einigen Tropfen Eisessig $^1/_2$ Stunde gekocht. Beim Abkühlen und Reiben scheiden sich dann gelbe Prismen ab, die abfiltriert und mit Methylalkohol gewaschen werden. Zur Reinigung wird das Produkt am besten aus siedendem Essigester umgelöst. Die Menge der so gereinigten Verbindung beträgt 0,7 g. — Sie schmilzt bei 182°.

Zur Analyse wurde sie nochmals aus Essigester umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,0817 g Subst.: 0,2470 g CO_2, 0,0427 g H_2O. — 0,0667 g Subst.: 7,1 ccm N (14°, 747,6 mm). — 0,0777 g Subst.: 8,2 ccm N (14°, 752,9 mm).

$C_{21}H_{19}N_3$	Ber. C 82,48	H 5,48	N 12,04	
	Gef. „ 82,48	„ 5,85	„ 12,30,	12,29.

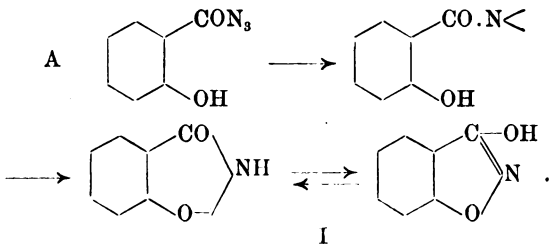
Oxy-2-indoxazen;

von *Hans Lindemann* und *Werner Schultheis.*

[Aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 8. November 1926.)

o-Oxy-benzalazide gehen beim Erwärmen in Lösungsmitteln unter Abgabe von Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure in Derivate des Benz-α,β-isoxazols über.[1]) Zeigen o-Oxy-benzoylazide ein ähnliches Verhalten, so ist Bildung von Abkömmlingen des Benz-isoxazolons (I) zu erwarten:



I

[1]) Lindemann u. Mühlhaus, A. 446, 1 (1925).

Digitized by Google

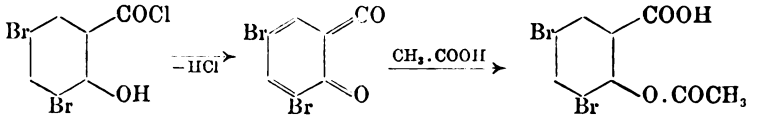
Derartige im Heterocyclus substituierte Derivate des Indoxazens sind bisher nicht bekannt geworden; wir haben uns um ihre Gewinnung bemüht.

Das Salicylsäureazid[1]) spaltet beim Erhitzen in benzolischer Lösung lebhaft Stickstoff ab und liefert einen Stoff, der nach der Zusammensetzung das Oxy-2-indoxazen (I) sein könnte. Er erwies sich jedoch als das isomere, längst bekannte Benzoxazolon (II). Es muß also vor dem Ringschluß eine Umlagerung der Gruppierung $-CO.N<$ in $-N=CO$ erfolgt sein. Ganz analog verhält sich das Dibromderivat des Salicoylazids, das wir aus der Dibromsalicylsäure über das Chlorid bereiteten[2]); es liefert das Dibrom-4,6-benzoxazolon.

Erwärmt man die genannten Azide in alkoholischer statt in benzolischer Lösung, so verhalten sie sich wie andere Säureazide auch; sie gehen in die entsprechenden Urethane (III) über. Die Anlagerung alkoholischen Hydr-

[1]) J. pr. (II) 52, 240 (1895).

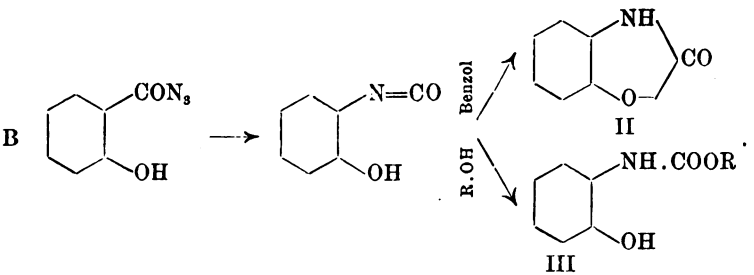
[2]) Bei der Umsetzung des Dibromsalicylsäurechlorids mit Natriumazid in Eisessig machten wir eine auffallende Beobachtung: es entsteht neben dem Säureazid in nicht unbeträchtlicher Menge Dibromacetylsalicylsäure. Diese Tatsache kann man wohl nur durch die Annahme erklären, daß das Säurechlorid unter der Einwirkung des Natriumazids intramolekular Salzsäure abspaltet und das so entstehende chinoide Gebilde das Lösungsmittel addiert:



Wenn diese Auffassung über den Reaktionsverlauf richtig ist, dann sollte man erwarten, daß auch andere Halogenwasserstoff abspaltende Mittel das gleiche Produkt liefern. In der Tat konnten wir beim Behandeln der Eisessigsuspension des Säurechlorids mit Natriumacetat quantitative Umsetzung zur Acetylsalicylsäure erzielen. Danach scheint die Umsetzung der aromatischen o- (und wohl auch p-) Oxysäurechloride ähnlich wie die der Oxybenzyl- und Oxybenzalhalogenide über chinoide Zwischenprodukte (Chinonketide) verlaufen zu können. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit der Halogenide der o- und p-Oxybenzoesäure im Vergleich zum einfachen, nicht kernhydroxylierten Benzoylchlorid fände in dieser Annahme eine befriedigende Erklärung.

Digitized by Google

oxyls an die N=C-Doppelbindung (Formelreihe B) erfolgt also schneller als die intramolekulare Addition der Phenolgruppe. Essigsäure andererseits wird langsamer angelagert als das Phenolhydroxyl[1]); denn die bicyclischen Verbindungen entstehen auch dann, wenn man das Verkochen der Oxysäureazide in Eisessig vornimmt.



Die intermediär anzunehmenden Isocyansäureester kann man nicht fassen[2]), da die Addition des Lösungsmittels, bzw. der Ringschluß, zu schnell erfolgt. Dagegen lassen sich ihre Acetylderivate isolieren, wenn man statt der freien Oxysäureazide deren Acetylverbindungen (z. B. IV) in neutralen Medien verkocht. Diese Stoffe bereiteten wir über die zugehörigen Halogenide. Das Chlorid der Acetylsalicylsäure ist bereits von Anschütz[3]) aus dem Aspirin gewonnen worden; ähnlich läßt sich auch das der Dibromsäure bereiten. Beide Säurehalogenide liefern mit Natrium-

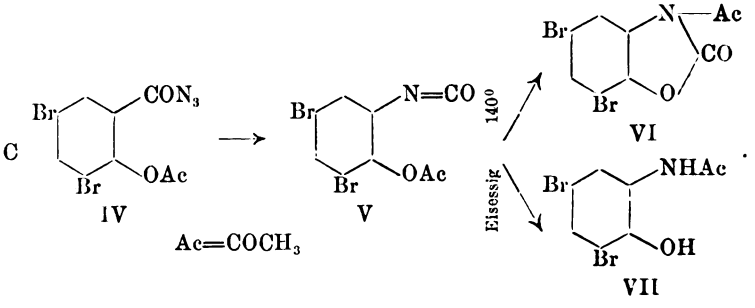
[1]) Aber schneller als die acylierte Oxygruppe! Man vergleiche das Verhalten der weiter unten beschriebenen Azide von o-Acetoxysäuren beim Verkochen in den verschiedenen Agenzien.

[2]) J. H. Ransom u. R. E. Nelson (Am. Soc. **36**, 392 [1913]) beschreiben ein „Carbonylamino-2-phenol" (Stelzner, Lit. Reg. III, 424 [1914/15]) vom Schmelzp. 133—134°. Die Autoren dürften das Benzoxazolon (Schmelzp. 138°) in Händen gehabt haben.

[3]) A. **367**, 172 (1909). Anschütz läßt Phosphorpentachlorid auf die siedende Suspension der Säure in Benzin einwirken. Das Verfahren ist nicht zu empfehlen; das Chlorid verträgt diese Behandlung nicht. Um ein reines Produkt zu erhalten, ist es nötig, bei der Bereitung die Temperatur nicht über 40° steigen zu lassen; auch das Lösungsmittel — wir ziehen Benzol vor — muß bei dieser Temperatur im Vakuum abdestilliert werden. Das hinterbleibende Chlorid erstarrt dann beim Erkalten sogleich krystallinisch. Es schmilzt bei 49° (Anschütz 43°).

Digitized by Google

azid — am besten in Acetonlösung — die entsprechenden Azide. Verkocht man diese in benzolischer Lösung, so gehen sie in die Isocyanate über. Das aus dem Acetylsalicylsäureazid erhaltene *o-Acetoxy-phenylisocyanat* ist bei Zimmertemperatur flüssig und läßt sich unzersetzt destillieren, das Dibromderivat (V) ist fest. Während jenes bei 3stündigem Erhitzen auf 140° unverändert bleibt, lagert sich das Dibromid bei dieser Temperatur rasch in die Acetylverbindung des Benzoxazolons (VI) um.[1])



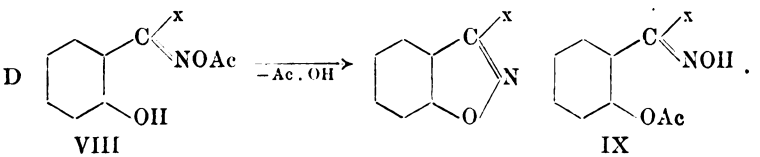
Die Fähigkeit der Isocyansäureester zu Additionsreaktionen wird durch die Anwesenheit des o-ständigen Acetoxyls nicht beeinträchtigt. Alkohole werden glatt zu Urethanen angelagert; die gleichen Stoffe kann man unmittelbar aus den Aziden erhalten, wenn man sie mit den entsprechenden Alkoholen einige Zeit kocht. Beim Erwärmen der Isocyanate mit Eisessig entstehen Verbindungen, in denen Monacetate des o-Aminophenols bzw. seines Dibromderivates (VII) vorliegen; auch diese Stoffe kann man unmittelbar aus den Aziden durch Kochen mit Eisessig er-

[1]) Die durch Formelreihe C ausgedrückte Reihenfolge von Umwandlungen läßt sich sehr schön am festen Azid beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen verfolgen. Es schmilzt bei 74° unter lebhafter Gasentwicklung. Hält man diese Temperatur etwa ½ Stunde, so hört die Entbindung von Stickstoff auf. Die beim Erkalten erstarrende Masse schmilzt nun erst bei 76° (ohne Zersetzung) und gibt mit dem Azid eine Schmelzpunktsdepression; es ist Übergang in das Isocyanat erfolgt. Erhitzt man nun weiter auf etwa 140° und läßt erkalten, so schmilzt die wieder erstarrte Masse erneut erst bei 160°, dem Schmelzpunkt des Acetyl-dibrombenzoxazolons.

Digitized by Google

halten. Da sie sich in Alkalien lösen und beim Ansäuern unverändert wieder herauskommen, so muß in beiden Stoffen die Acetylgruppe am Stickstoff stehen. Der am Sauerstoff ursprünglich vorhandene gleichartige Rest muß also bei der Bildung jener Verbindungen abgespalten worden sein.

Zu Indoxazenderivaten führt außer dem von Lindemann und Mühlhaus[1]) angegebenen Weg noch ein zweiter: die intramolekulare Abspaltung von Essigsäure aus den acetylierten Oximen aromatischer o-Oxyketone[2]) (Formelreihe D für x = Alkyl).



VIII IX

Die Übertragung dieser Reaktion auf das Monoacetylderivat der Salicyl-hydroxamsäure (VIII, x = OH) mußte aller Voraussicht nach zum Oxy-2-indoxazen (I) führen. Die genannte Acetylverbindung läßt sich aus der freien Hydroxamsäure[3]) bei gelinder Einwirkung von Acetanhydrid leicht bereiten. Erhitzt man das Acetat über seinen Schmelzpunkt, so spaltet es stürmisch Essigsäure ab. Aus dem tiefbraun gefärbten Rückstand erhält man durch Ausziehen mit heißem Wasser das farblose Reaktionsprodukt.[4])

Viel glatter aber läßt sich die Essigsäureabspaltung durch Laugen bewirken; die sehr lebhaft erfolgende Umsetzung verläuft unter diesen Umständen nahezu quantitativ und das Auftreten dunkel gefärbter Zersetzungs-

[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 241. [2]) A. 449, 63 (1926).

[3]) B. 22, 1273 (1889).

[4]) Um die Bildung der nebenher entstehenden braunen Zersetzungsprodukte zu vermeiden, versuchten wir, die Heftigkeit der Reaktion durch Verwendung eines Lösungsmittels zu mäßigen. Wählt man einen Stoff von genügend hohem Siedepunkt (z. B. Nitrobenzol), so geht die Reaktion auch hier vor sich, jedoch läßt sich das Auftreten harziger Nebenprodukte auf diese Weise nicht ausschalten; das so abgeänderte Verfahren ist um so weniger zu empfehlen, als das angewandte Nitrobenzol vor der Aufarbeitung mit Wasserdampf abgeblasen werden muß.

Digitized by Google

produkte unterbleibt gänzlich. In allen 3 Fällen entsteht die gleiche Verbindung $C_7H_5O_2N$. Sie erwies sich jedoch wiederum nicht als Oxyindoxazen, sondern als das isomere Benzoxazolon. Dieses Ergebnis ist wohl nur so zu erklären, daß bei der Essigsäureabspaltung die Acetylgruppe nicht — wie erwartet — mit dem Wasserstoffatom des kernständigen Hydroxyls austritt, sondern mit dem der anderen im Molekül vorhandenen Oxygruppe (VIII, x = OH). Dadurch ergeben sich dann ähnliche Verhältnisse wie beim Verkochen des Azids: es bildet sich die Gruppierung $-C\begin{matrix}O-\\ \diagdown N-\end{matrix}$, die alsbald zu $-N{=}CO$ umgelagert wird und alsdann unter Mitwirkung des kernständigen Hydroxyls (vgl. Formelreihe B) zum Ring schließt.

Um die Beteiligung des Phenolhydroxyls an der intramolekularen Essigsäureabspaltung zu erzwingen, schien uns ein kleiner Umweg aussichtsreich. Wenn der Säurerest nicht in der Oximgruppe sondern im Kernhydroxyl steht, so mußte der Austritt von Essigsäure — wenn er unter diesen Umständen überhaupt erfolgte — aller Wahrscheinlichkeit nach zum gesuchten Oxy-2-indoxazen führen.

Die Acetoxy-2-benzhydroxamsäure (IX) ist noch nicht bekannt. Sie ist durch Acetylierung der Salicylhydroxamsäure nicht zu erhalten, da das Oximhydroxyl viel leichter substituiert wird als die Phenolgruppe. Versuche, sie analog der Gewinnung der nicht acetylierten Verbindung aus dem Äthylester der Acetylsalicylsäure zu bereiten, scheiterten; der Ester reagiert selbst in siedender alkoholischer Lösung weder mit salzsaurem Hydroxylamin noch mit der freien Base. Dagegen setzt sich das oben beschriebene Chlorid der Acetylsalicylsäure in sodaalkalischer Lösung mit Hydroxylamin zur gesuchten Verbindung IX um. Sie spaltet, wie das Isomere VIII, beim Erhitzen Essigsäure ab. Die Entbindung der Säure erfolgt aber erst oberhalb 200° und ist mit starker Schwarzfärbung und Zersetzung der Reaktionsmasse verbunden; aus ihr konnten krystallisierte Produkte nicht isoliert werden. Behandelt man die Acetylverbindung in der Kälte mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien, so

Digitized by Google

bleibt sie unverändert. Erwärmt man mit diesen Agenzien, so wird Salicylsäure gebildet, ohne daß es gelingt, ein Zwischenprodukt zu fassen. Den gewünschten Erfolg brachte die Behandlung der Acetylverbindung mit Ammoniak. Erhitzt man mit diesem Agens, so geht sie unter Abspaltung von Essigsäure in Lösung; neutralisiert man alsdann, so krystallisiert in reichlicher Menge ein Stoff aus, in dem das Oxy-2-indoxazen (I) vorliegt. Es unterscheidet sich von dem Benzoxazolon II in seinen physikalischen Eigenschaften wenig. Die Löslichkeitsverhältnisse beider Verbindungen sind ähnlich, die Schmelzpunkte liegen fast gleich (Oxyindoxazen 139°, Benzoxazolon 138°); das Gemisch beider Stoffe aber zeigt starke Schmelzpunktsdepression. Stellt dieser Umstand schon die Verschiedenheit der neuen Verbindung vom Benzoxazolon sicher, so ist das Verhalten gegenüber ätzendem Alkali für ihre Konstitution beweisend. Sie wird von diesem Agens nicht — wie das Benzoxazolon — in o-Aminophenol übergeführt, sondern zur Salicylsäure aufgespalten. In dieser Tatsache liegt zugleich die Erklärung für den Umstand, daß das Oxy-2-indoxazen bei der Einwirkung heißen Alkalis auf die Acetoxy-2-benzhydroxamsäure nicht gefaßt werden konnte, sondern an seiner Stelle Salicylsäure erhalten wurde.

Mit Jodmethyl und Silberoxyd liefert das Oxy-2-indoxazen einen Methyläther, mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat eine Acetylverbindung; ob in diesen Stoffen am Sauerstoff oder am Stickstoff substituierte Verbindungen vorliegen, bleibt festzustellen.

Versuche.

Oxy-2-dibrom-3,5-benzoesäureazid.

Zu einer Lösung von 3 g Dibrom-salicylsäurechlorid[1]) in Aceton gibt man unter Kühlung allmählich eine konz. wäßrige Lösung von 0,7 g Natriumazid. Unter Erwärmung tritt Reaktion ein; dabei scheidet sich — meistens schwach gelb gefärbt — das Azid aus; es wird aus Benzin umkrystallisiert; man erhält lange, fast farblose Nadeln, die

[1]) R. Anschütz, B. 30, 222 (1897).

Digitized by Google

bei 114° unter lebhafter Stickstoffentwicklung schmelzen. Nach dem Erkalten schmilzt die Masse erneut bei 245—250°; sie hat sich in das Dibrom-benzoxazolon umgelagert. Bei raschem Erhitzen tritt bei etwa 130° Verpuffung ein.

0,1468 g Subst.: 0,1723 g AgBr.

$C_7H_3O_2N_3Br_2$ Ber. Br 49,79 Gef. Br 49,95.

Bei der Bereitung des Azids in Eisessiglösung erhält man als Nebenprodukt die Acetylverbindung der Dibrom-3,5-salicylsäure:

1,5 g Dibromsalicylsäure werden in Eisessigsuspension mit 0,4 g festem Natriumazid versetzt. Nach $^1/_4$ stündigem Stehen wird durch allmähliche Zugabe von Wasser ausgefällt. Der Niederschlag besteht aus einem Gemisch von Azid und Acetyldibromsäure, das man nach dem Trocknen durch Ausziehen mit kaltem Benzol in seine Bestandteile zerlegen kann. Die Dibrom-acetylsalicylsäure bleibt ungelöst zurück. Auch durch fraktionierte Fällung ist eine Trennung möglich, da beim Versetzen der Reaktionslösung mit Wasser zunächst das Azid und dann die Acetylverbindung herauskommt. Schmelzpunkt der Dibrom-acetylsalicylsäure 156°. Sie wurde durch Vergleich mit einem auf anderem Wege erhaltenen Präparat und durch Überführung in die Dibromsalicylsäure charakterisiert. Ersetzt man das angewandte Natriumazid durch 0,5 g wasserfreies Natriumacetat, so entsteht das Acetylderivat der Dibromsalicylsäure in nahezu quantitativer Menge.

Acetoxy-2-dibrom-3,5-benzoesäurechlorid.

10 g reine trockene Dibrom-acetylsalicylsäure[1]) werden, gut pulverisiert, mit 6,2 g fein zerriebenem Phosphorpentachlorid innig vermischt und im Destillierkolben auf dem Wasserbade erhitzt. Unter lebhafter Reaktion schmilzt das Gemisch zu einer klaren Flüssigkeit zusammen. Man destilliert unter vermindertem Druck das gebildete Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade ab, gießt den Kolben-

[1]) C. **1903**, I, 23, 188.

Digitized by Google

inhalt aus und bringt ihn durch Anreiben mit dem Glasstab zum Erstarren.

Weiße Krystalle vom Schmelzp. 68—69°, leicht löslich in Benzin, Benzol und Aceton. An der Luft zersetzen sie sich allmählich. Die Ausbeute ist sehr gut. Die Substanz läßt sich im Vakuum destillieren und zeigt einen Siedepunkt von $184^{0}{}_{20\ mm}$.

0,1032 g Subst: 0,1480 g Halogensilber.

$C_9H_5O_3ClBr_2$ Ber. AgHal 0,1502 Gef. 0,1480.

Acetoxy-2-dibrom-3,5-benzoesäureazid (IV).

3,5 g des eben beschriebenen Säurechlorids werden in 10 ccm Aceton gelöst und mit Eis gut gekühlt. Zu dieser Lösung fügt man eine solche von 0,8 g (theor. 0,65 g) Natriumazid in 10 ccm Eiswasser. Unter andauernder Kühlung rührt man wiederholt durch; dabei soll weder Gelbfärbung noch Gasentwicklung auftreten. Nach einigem Stehen und Schütteln scheidet sich das Azid als weiße, krystalline Masse ab. Durch Wasserzusatz läßt es sich vollständig ausfällen. Ausbeute etwa 3,4 g; Schmelzp. 70—73°.

Die Reinigung des Azids ist nicht ganz einfach, da es leicht Stickstoff abspaltet. Am besten reibt man es mit wenig Eisessig in der Kälte gut durch, saugt dann wieder ab und trocknet im Vakuum über Ätzkali. Bei vorsichtigem Arbeiten läßt es sich auch aus warmem Eisessig oder niedrig siedendem Benzin umkrystallisieren. Schmelzpunkt 74° unter Abgabe von Stickstoff.

0,1257 g Subst.: 12,8 ccm N (21,5°, 753 mm).

$C_9H_5O_3N_3Br_2$ Ber. N 11,57 Gef. N 11,58.

Isocyansäure-(acetoxy-2-dibrom-3,5-phenyl)-ester (V).

Das vorstehend beschriebene reine Azid wird in wasserfreiem Benzol aufgenommen und gekocht, bis die Gasentwicklung beendet ist. Nach Abfiltrieren eines in geringer Menge entstandenen Niederschlages wird das Benzol abgedunstet. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Anreiben zu einer gelblichen Krystallmasse. Zur Reinigung löst man aus wenig Benzin (60—70°) um. Der reine Ester schmilzt bei 76°. Das Gemisch mit dem Azid (Schmelzp. 74°) zeigt

Digitized by Google

starke Schmelzpunktdepression. Der Ester ist in Benzol leicht, auch in Benzin erheblich löslich.

0,2164 g Subst.: 0,2576 g CO_2, 0,0354 g H_2O. — 0,1087 g Subst.: 0,1210 g AgBr. — 0,2989 g Subst.: 12,2 ccm N (22°, 749 mm).

$C_9H_5O_3NBr_2$	Ber. C 32,24	H 1,49	N 4,18	Br 47,76
	Gef. „ 32,47	„ 1,94	„ 4,65	„ 47,37.

Hält man den geschmolzenen Ester einige Zeit auf einer Temperatur von etwa 140° und läßt wieder erstarren, so schmilzt das Produkt jetzt bei 160°. Es ist Übergang in die Acetylverbindung des Dibrombenzoxazolons erfolgt.

Oxy-2-dibrom-3,5-acetylaminobenzol (VII).

Das oben beschriebene Acetoxy-2-dibrom-3,5-salicylsäureazid wird in Eisessig gelöst und verkocht, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Von einer geringen Menge eines weißen Niederschlages wird abfiltriert, aus dem Filtrat wird mit Wasser das Reaktionsprodukt abgeschieden. Es wird aus verdünntem Methylalkohol in weichen, schwach braun gefärbten Nadeln erhalten, die bei 178° unter Zersetzung schmelzen.[1]) Sie sind leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzin und Benzol.

0,1330 g Subst.: 0,1536 g CO_2, 0,0278 g H_2O.

$C_8H_7O_2NBr_2$	Ber. C 31,07	H 2,26	
	Gef. „ 31,50	„ 2,34.	

In wäßrigen Alkalien löst sich der Stoff; beim Ansäuern erhält man ihn unverändert zurück.

(Acetoxy-2-dibrom-3,5-phenyl)-carbaminsäure-methylester.

Verreibt man den vorstehend beschriebenen Isocyansäureester mit Methylalkohol, so geht er sogleich in das feste, weiße Additionsprodukt über. Man bringt es unter Zugabe der erforderlichen Menge Methylalkohol in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Methylurethan in weißen, weichen, verästelten Krystallen ab. Sie schmelzen bei 178°

[1]) Den von Hölz (J. pr. [II] 32, 69 (1885) angegebenen Schmelzpunkt von 186° konnten wir auch bei sorgfältiger Reinigung nicht erreichen. Auch ein nach der Vorschrift dieses Autors dargestelltes Präparat zeigte den Schmelzp. 178°.

Digitized by Google

unter Zersetzung und sind löslich in heißem Alkohol oder in viel siedendem Benzol.

Das Urethan erhält man auch durch halbstündiges Kochen des entsprechenden Azids mit Methylalkohol; es scheidet sich beim Kochen in schönen weißen Nadeln ab.

0,1880 g Subst.: 0,2272 g CO_2, 0,0464 g H_2O.

$C_{10}H_9O_4NBr_2$	Ber. C 32,70	H 2,45
	Gef. „ 32,96	„ 2,76.

Das *Äthylurethan* wird ganz analog gewonnen.

Aus Alkohol kleine weiße Nadeln vom Schmelzp. 163°; leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Benzin.

0,1812 g Subst.: 0,1798 g AgBr.

$C_{11}H_{11}O_4NBr_2$	Ber. Br 41,97	Gef. Br 42,00.

(Oxy-2-dibrom-3,5-phenyl)-carbaminsäure-äthylester.

Löst man das eben beschriebene Äthylurethan in alkoholischem Alkali und säuert nach gelindem Erwärmem an, so erhält man einen weißen Niederschlag, der — aus Benzol umkrystallisiert — farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 122° ergibt.

0,1893 g Subst.: 0,2121 g AgBr.

$C_9H_9O_3NBr_2$	Ber. Br 47,20	Gef. Br 47,68.

Acetoxy-2-benzoesäure-chlorid.

Die von Anschütz[1]) angegebene Darstellungsweise wurde wie folgt geändert.

In eine Suspension von 3,5 g gut getrockneter Acetylsalicylsäure in Benzol werden unter guter Kühlung 4,4 g gepulvertes Phosphorpentachlorid eingetragen. Die Temperatur darf 40° nicht überschreiten. Wenn eine klare Lösung entstanden ist, destilliert man Benzol und Phosphoroxychlorid im Vakuum ab. Auch hierbei sorgt man dafür, daß die Temperatur 40° nicht übersteigt. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Anreiben sofort zu würfelförmigen Krystallen. In Benzin (60—70°) ist das Produkt leicht löslich. Durch Umkrystallisieren aus Benzin erhält

[1]) A. **367**, 172 (1909).

Digitized by Google

man schön ausgebildete durchsichtige, würfelförmige Krystalle vom Schmelzp. 49—50°. (Anschütz 43°).

0,1518 g Subst.: 0,1092 g AgCl.

$C_9H_7O_3Cl$ Ber. Cl 17,94 Gef. Cl 17,80.

Acetoxy-2-benzoesäure-azid.

Zu einer mit Eis gut gekühlten Lösung von 2 g des oben beschriebenen Säurechlorids in etwa 5 ccm Aceton setzt man eine eiskalte wäßrige Lösung von 0,7 g Natriumazid. Nach längerem Schütteln wird das anfangs ausgeschiedene Öl fest. Durch Wasser wird das Azid vollkommen ausgefällt. Das Rohprodukt schmilzt bei 60°. In Eisessig oder Benzol ist es schon in der Kälte löslich, schwerer in Benzin. Aus Benzin (60—70°) erhält man gut ausgebildete, würfelförmige, weiße Krystalle, die bei 64—65° unter Zersetzung schmelzen.

0,0782 g Subst.: 13,6 ccm N (18°, 761,5 mm).

$C_9H_7O_3N_3$ Ber. N 20,49 Gef. N 20,43.

Isocyansäure-(acetoxy-2-phenyl)-ester.

5 g Acetylsalicylsäure-azid werden mit etwa 10 ccm Benzol am Rückflußkühler erhitzt. Unter stürmischer Gasentwicklung färbt sich die Lösung vorübergehend schwach rosa. Nach etwa einstündigem Kochen wird das Benzol auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck abdestilliert, das zurückbleibende Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Es geht bei $112°_{12\,mm}$ als farblose, die Atmungsorgane stark reizende Flüssigkeit über.

0,1000 g Subst.: 0,2246 g CO_2, 0,0368 g H_2O. — 0,1878 g Subst.: 12,8 ccm N (20°, 763 mm).

$C_9H_7O_3N$	Ber.	C 61,02	H 3,95	N 7,91
	Gef.	„ 61,25	„ 4,23	„ 7,97.

(Acetoxy-2-phenyl)-carbaminsäure-äthylester.

Der Isocyansäure-(acetoxy-2-phenyl)-ester wird mit Äthylalkohol ½ Stunde unter Rückfluß gekocht. Auf Zusatz von Wasser fällt das Reaktionsprodukt als weiße, krystalline Masse vom Schmelzp. 70—73° aus. Es ist in Benzol und Alkohol leicht löslich, schwerer in Benzin.

Digitized by Google

Aus Benzin (60—70°) erhält man zu Drusen vereinigte weiße Nadeln vom Schmelzp. 75—76°.

0,1074 g Subst.: 0,2318 g CO_2, 0,0570 g H_2O.

$C_{11}H_{13}O_4N$	Ber.	C 59,15	H 5,83
	Gef.	„ 58,86	„ 5,94.

Das *Methylurethan* wird ganz analog mit Methylalkohol erhalten. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin. Aus Benzin (60—70°) erhält man feine weiße Krystalle vom Schmelzp. 100—101°.

0,1081 g Subst.: 0,2264 g CO_2, 0,0561 g H_2O.

$C_{10}H_{11}O_4N$	Ber.	C 57,41	H 5,26
	Gef.	„ 57,12	„ 5,34.

Salicyl-acethydroxamsäure (VIII).

3 g Salicylhydroxamsäure werden mit 4,5 ccm Essigsäureanhydrid so lange im Wasserbade erwärmt, bis Lösung eingetreten und die anfangs schwach rote Färbung verschwunden ist. Man läßt erkalten, filtriert den ausgeschiedenen Stoff ab, wäscht kurz mit Eisessig, trocknet und krystallisiert aus viel Benzol um. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 141—142°. Ausbeute etwa 2,8 g reiner Acetylverbindung.

0,0989 g Subst.: 6,4 ccm N (19°, 737 mm).

$C_9H_9O_4N$	Ber.	N 7,17	Gef. N 7,34.

Benz·oxazolon (II).

Das Benzoxazolon erhält man aus der eben beschriebenen Acetylverbindung wie folgt:

50 g der Acetylverbindung werden mit 250 ccm 10 proc. Natronlauge übergossen. Unter heftiger Erwärmung geht die Substanz in Lösung. Nach dem Erkalten versetzt man mit Salzsäure. Beim Reiben mit dem Glasstab kommt eine weiße Masse heraus, die nach dem Trocknen auf Ton den Schmelzp. 100° zeigt. Auf dem Wasserbade verliert sie Krystallwasser und schmilzt dann bei 138°. Ausbeute annähernd quantitativ.

0,0990 g Subst.: 9,1 ccm N (19°, 740 mm). — 0,1022 g Subst.: 0,2336 g CO_2, 0,0370 g H_2O.

$C_7H_5O_2N$	Ber.	C 62,22	H 3,70	N 10,73
	Gef.	„ 62,34	„ 4,05	„ 10,46.

Digitized by Google

Acetoxy-2-benzhydroxamsäure (IX).

Zu einer Lösung von 2 g Acetylsalicylsäurechlorid in wenig Aceton fügt man eine solche von 0,7 g salzsaurem Hydroxylamin und 1,1 g Soda in wenig Wasser und schüttelt die Flüssigkeit kräftig durch. Dabei tritt starke Erwärmung ein. Nach beendeter Reaktion versetzt man noch mit so viel wäßriger Sodalösung, daß die Lösung alkalisch reagiert. Nach längerem Stehen scheidet sich ein weißer Körper aus, der bei 102—103° schmilzt. Er ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in heißem Wasser oder Toluol, wenig in Benzol oder Benzin.

Aus Toluol krystallisieren langsam feine weiße Nadeln vom Schmelzp. 105—106°. Ausbeute 1,3 g reiner Substanz.

0,2020 g Subst.: 12 ccm N (18°, 754 mm).

$C_9H_9O_4N$ Ber. N 7,17 Gef. N 6,94.

Beim Erhitzen auf etwa 200° spaltet der Stoff unter starker Schwarzfärbung Essigsäure ab. Durch Kochen mit Alkali wird er in Salicylsäure übergeführt. Gegen kaltes Alkali ist er beständig.

Oxy-2-indoxazen (I).

Die eben beschriebene Acetylverbindung wird mit starkem Ammoniak gekocht, bis die Substanz in Lösung geht. Nachdem man nötigenfalls von etwa ungelösten Anteilen abfiltriert hat, neutralisiert man mit Salzsäure. Dabei fällt, falls nicht zuviel Lösungsmittel verwandt wurde, in guter Ausbeute ein weißer Stoff vom Schmelzp. 139° aus, der mit Benzoxazolon (Schmelzp. 138°) eine starke Schmelzpunktsdepression gibt.

In Wasser, Toluol und viel Benzol ist er in der Hitze löslich. Aus Toluol weiße, derbe Blättchen vom Schmelzpunkt 139°.

0,1707 g Subst.: 0,3868 g CO_2, 0,0598 g H_2O. — 0,1252 g Subst.: 11,5 ccm N (21°, 749 mm). — 0,0090 g Subst. in 0,0961 g Campher $\Delta = 29°$ (Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast).

$C_7H_5O_2N$	Ber.	C 62,22	H 3,70	N 10,37	Mol.-Gew. 135
	Gef.	„ 61,82	„ 3,92	„ 10,51	„ „ 129.

Digitized by Google

Mit starkem Alkali erhält man in der Hitze Salicylsäure. In verdünntem Alkali löst sich die Substanz in der Kälte und kommt beim Ansäuern unverändert wieder heraus.

Acetylverbindung. Das Oxy-2-indoxazen wird mit wenig Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat gekocht. Man zersetzt mit Wasser und neutralisiert. Dabei fällt ein weißer Stoff aus, der in heißem Wasser löslich ist. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 142—145°, durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Toluol steigt er auf 149° (nicht ganz scharf).

0,1214 g Subst.: 0,2699 g CO_2, 0,0477 g H_2O. — 0,1980 g Subst.: 13,8 ccm N (16°, 747 mm).

$C_9H_7O_3N$	Ber.	C 61,02	H 3,95	N 7,97
	Gef.	„ 60,63	„ 4,40	„ 8,09.

Den *Methyläther* erhält man, wenn man die Oxyverbindung (1 Mol) in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl (3 Mol) und Silberoxyd (1,5 Mol) behandelt. Die Reaktion wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Beim Abdunsten der vom Jodsilber durch Filtration befreiten Lösung hinterbleibt der Äther als weiße krystalline Masse. Aus Benzol erhält man farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 127,5°.

0,1252 g Subst.: 10,2 ccm N (20°, 756,5 mm).

$C_8H_7O_2N$	Ber. N 9,40	Gef. N 9,44.

Der Stoff ist unlöslich in Alkalien; durch 4 stündiges Erhitzen mit konz. Ammoniaklösung im Druckrohr auf 100° wird er nicht verändert.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

Organische Molekülverbindungen mit Koordinationszentren[1] I.;

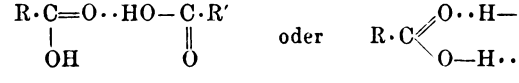
von *Heinrich Rheinboldt.*

(Experimentell bearbeitet mit *Hartmann Pieper*[2]) und *Paul Zervas.*)

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 14. Oktober 1926.)

In der organischen Chemie sind Molekülverbindungen der Art, daß *ein* Molekül als Koordinationszentrum der anderen Komponenten fungiert, bisher nicht bekannt geworden. Rein organische Molekülverbindungen sind vielmehr vorwiegend nach den einfachsten Molekularverhältnissen 1:1 und 1:2 zusammengesetzt.[3]) Betrachten wir im speziellen die *Molekülverbindungen zweier Carbonsäuren*, so finden wir fast ausschließlich äquimolare Zusammensetzung. Entsprechend ihrer einfachen Zusammensetzung müssen organische Molekülverbindungen auch einen einfachen Bau besitzen. Nach P. Pfeiffer[4]) läßt sich die Konstitution der Molekülverbindungen zweier Carbonsäuren auffassen gemäß den Formeln:



[1]) Vorgetragen auf der Tagung der Südwestdeutschen Chemie-Dozenten in Gießen am 24. IV. 1926. Frühere Mitteilung in der Bonner Chem. Gesellschaft am 21. VII. 1924; vgl. Z. Ang. 37, 834 (1924) und Sitz.-Ber. d. Naturw. Abt. d. Niederrhein. Ges. f. Natur- und Heilkunde zu Bonn für 1924, 13—21 (1925).

[2]) H. Pieper, „Molekülverbindungen der Gallensäuren", Dissert. Bonn 1924.

[3]) H. Rheinboldt, Zusammensetzung und Aufbau organischer Molekülverbindungen, Z. Ang. 39, 765 (1926); C. 1926, II. 2657.

[4]) B. 47, 1580 (1914).

Digitized by Google

Vollkommen abweichend und bisher einzig dastehend ist die Zusammensetzung der von Wieland und Sorge[1]) entdeckten Molekülverbindungen der *Desoxycholsäure*, der sog. „*Choleinsäuren*", denen sich entsprechend zusammengesetzte Molekülverbindungen der von Boedecker[2]) dargestellten *Apocholsäure* anschließen. Hier stoßen wir auf Verbindungen mit dem Molekularverhältnis 1:8, indem 1 Molekül einer Fettsäure (Palmitin-, Stearin- oder Ölsäure) sich mit 8 Molekülen der Gallensäure verbindet. Schon die Zusammensetzung dieser Verbindungen zeigt, daß ihre Konstitution sicherlich verschieden ist von der der anderen Molekülverbindungen zweier Carbonsäuren. Da mit Ameisensäure keine Choleinsäure erhalten werden kann, schließen Wieland und Sorge[3]), daß nicht die Carboxylgruppe, sondern die Methylengruppen bzw. die Methylgruppe der Fettsäuren die Bindungsenergie hergeben.

Aus Analogiegründen liegt die Vermutung nahe, daß diese Molekülverbindungen nach dem Koordinationsprinzip aufgebaut sind, indem sich um die Fettsäuremoleküle als Koordinationszentren die Gallensäuremoleküle gruppieren.[4]) Die Aufklärung der Konstitution der Choleinsäuren war durch die Untersuchung der gesamten Reihe der Paraffincarbon-choleinsäuren zu erbringen. Traf die Annahme des koordinativen Aufbaues zu, so waren nur wenige ausgezeichnete Verbindungszahlen zu erwarten, andernfalls mußte die Anzahl der gebundenen Moleküle Desoxycholsäure fortlaufend ansteigen.

Das Resultat unserer Versuche ist in Figur 1 wiedergegeben, indem als Abszisse die Reihe der Carbonsäuren, nach steigender Kohlenstoffzahl geordnet, und als Ordinaten (Kz.) jeweils die Anzahl der gebundenen Moleküle Desoxycholsäure aufgetragen wurde: Von *n-Pentadecylsäure* ($C_{15}H_{30}O_2$) bis *Montansäure* ($C_{29}H_{58}O_2$) ist das Verbin-

[1]) H. 97, 1 (1916); C. 1917. I. 60.

[2]) B. 53, 1853 (1920); C. 1920. III. 929.

[3]) A. a. O. 6 u. 7.

[4]) Vgl. P. Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen (1922), 95 Anm. 1.

Digitized by Google

dungsverhältnis mit Desoxycholsäure konstant 1:8; *Myristinsäure* ($C_{14}H_{28}O_2$) vereinigt sich mit 6 Molekülen Desoxycholsäure, und nach diesem Verhältnis 1:6 sind alle Choleinsäuren zusammengesetzt bis herunter zu der der *Pelargonsäure* ($C_9H_{18}O_2$). *Caprylsäure* ($C_8H_{16}O_2$) bindet 4 Moleküle Desoxycholsäure, ebenso *n-Heptylsäure* und *Buttersäure.*[1]) *Propionsäure*[1]) vereinigt sich mit 3 Molekülen, *Essigsäure* mit

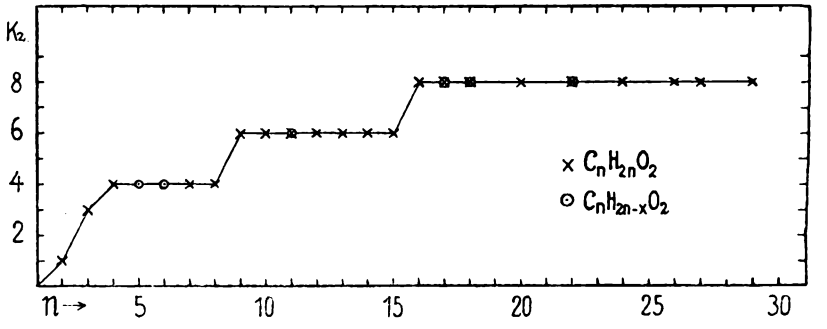


Fig. 1.

1 Molekül Desoxycholsäure, *Ameisensäure*[2]) bildet keine Molekülverbindung mit Desoxycholsäure. Es treten also in der Reihe der Paraffinmonocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$ die Verbindungszahlen 1—3—4—6—8 auf. Diesem Schema fügen sich die *ungesättigten Säuren* der Reihen $C_nH_{2n-2}O_2$ und $C_nH_{2n-4}O_2$ ein:

1:4: *Tiglinsäure* ($C_5H_8O_2$). — *Sorbinsäure* ($C_6H_8O_2$).

1:6: *Undecylensäure* ($C_{11}H_{20}O_2$).

1:8: *Ölsäure* ($C_{18}H_{34}O_2$)[3]). — *Stearolsäure* ($C_{18}H_{32}O_2$). — *Brassidinsäure* ($C_{22}H_{42}O_2$). — *Behenolsäure* ($C_{22}H_{40}O_2$).

Auch einige *Säurederivate: Dibrombehensäure* (1:8) — *Behensäureäthylester* (1:8) — *Montansäureäthylester* (1:8) — *Palmitinsäurecetylester* (1:8) geben Choleinsäuren ent-

[1]) Wieland u. Sorge, a. a. O. 21. Die Verbindung von Apocholsäure mit Buttersäure besitzt dieselbe Zusammensetzung, Boedecker, B. 53, 1858 (1920).

[2]) Wieland u. Sorge, a. a. O. 22. Auch Apocholsäure gibt mit Ameisensäure keine Verbindung, Boedecker, a. a. O. 1858.

[3]) Wieland u. Sorge, a. a. O. 21.

Digitized by Google

sprechender Zusammensetzung; in keinem Falle wurden andere Verbindungszahlen beobachtet.

Nach Berechnungen von G. F. Hüttig[1]) und M. E. Lembert[2]) kommen für den Fall, daß die um ein Zentrum in symmetrischer Anordnung gelagerten Addenden untereinander gleich sind, sieben verschiedene Koordinationszahlen — 2, 3, 4, 6, 8, 12, 20 — in Betracht; alle anderen Koordinationszahlen, insbesondere 5 und 7 sind unwahrscheinlich.[3]) Lembert schließt zudem die Koordinationszahl 2 als zu niedrig und 20 als zu hoch aus, weil in ersterem Falle keine völlige Umhüllung des Zentralatoms erreicht werden kann und im zweiten Falle infolge des großen Abstandes zwischen Koordinationszentrum und den Addenden die Anziehungskraft des Zentralatoms zum Zusammenhalt des Komplexes nicht ausreicht. Es sei darauf hingewiesen, daß auch bei den Fettsäurecholeinsäuren die Verbindungszahl 2 nicht auftritt. Eine höhere Verbindungszahl als 8 wurde bei den Choleinsäuren bisher nicht beobachtet.

Als Ergebnis unserer Untersuchung ziehen wir den Schluß, daß die *Choleinsäuren nach dem Koordinationsprinzip aufgebaut* sind. Es treten als Koordinationszentren *Moleküle* auf, um die die Desoxycholsäure-(Apocholsäure-)Moleküle räumlich symmetrisch gruppiert sind. Molekülverbindungen dieses Typs, die nach dem Prinzip der Komplexverbindungen aufgebaut sind, bezeichnen wir[4]) als *„Organische Molekülverbindungen höherer Art"*.

Diese Betrachtungen gelten zunächst nur für den krystallisierten Zustand der Choleinsäuren. Den Krystallaufbau der Verbindungen hat man sich wohl so vorzustellen, daß der gesamte Komplex, z. B. $[C_{18}H_{36}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_8]$ einen Gitterpunkt einnimmt, ähnlich wie z. B. im Hexammin-

[1]) Z. a. Ch. **114**, 24 (1920); vgl. auch R. Straubel, Z. a. Ch. **142**, 133 (1925), Hüttig, ebenda 135.

[2]) Z. phys. Ch. **104**, 108 (1923).

[3]) Vgl. R. Weinland, „Chemie der Komplexverbindungen" (2. Aufl. 1924) 184: „daß es die Kz. Fünf und Sieben gibt, ist unwahrscheinlich". Ferner: 287, 294.

[4]) H. Rheinboldt, Z. Ang. **39**, 767 (1926).

Digitized by Google

nickelchlorid der Komplex $[Ni(NH_3)_6]$ einen Gitterpunkt besetzt.[1])

Betrachtet man das Zustandsdiagramm der Komponenten der Choleinsäuren (Abb. 2), so geht daraus eindeutig

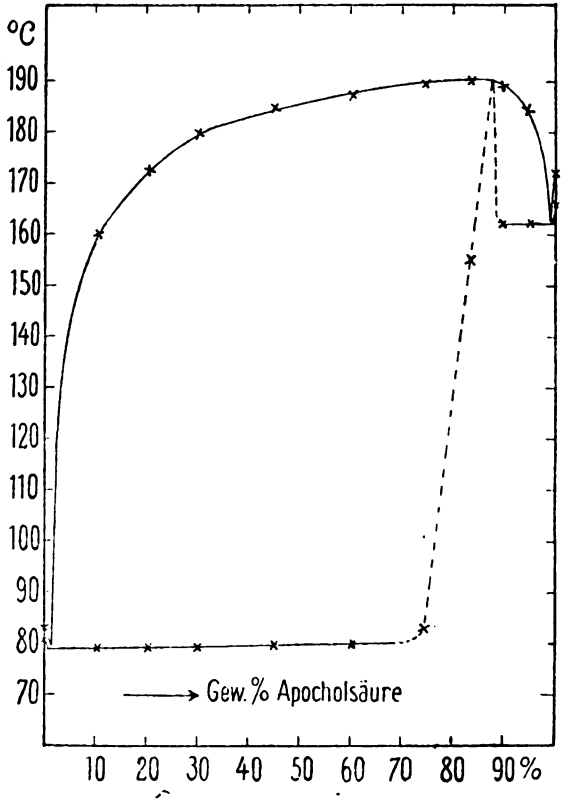


Fig. 2.

hervor, daß es sich bei den Choleinsäuren um echte Verbindungen handelt, die durch ein ausgesprochenes Maximum der Schmelzkurve charakterisiert sind.[2]) Auffallend ist der

[1]) P. Scherrer u. P. Stoll, Z. a. Ch. 121, 319 (1922); Ralph W. G. Wyckoff, C. 1923. III. 16.

[2]) Wir geben an dieser Stelle nur ein Beispiel, über weitere Zustandsdiagramme werden wir später berichten.

Digitized by Google

enorme Beständigkeitsbereich der Verbindung, der nahezu das ganze Diagramm erfüllt und beiderseits durch ein Eutektikum begrenzt ist.

Bei der Durchführung unserer Versuche durften wir uns vielseitiger Unterstützung erfreuen. Vor allem sind wir zu Dank verpflichtet Herrn Dr. Fr. Boedecker (J. D. Riedel A.-G.-Berlin) und der Chemischen Fabrik C. H. Boehringer Sohn-Nieder-Ingelheim, von denen wir die Gallensäuren erhielten, ferner den Herren Proff. P. A. Levene-New York, A. Kliegl-Tübingen, P. Brigl-Tübingen, A. Heiduschka-Dresden und Herrn Dr. A. Grün-Aussig, die uns wertvolle Präparate zur Verfügung stellten. Ihnen allen, wie auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung und Analyse der Choleinsäuren.

Die Choleinsäuren wurden ausnahmslos so dargestellt, daß die Komponenten in wenig absolutem Alkohol in der Hitze gelöst wurden, worauf beim Erkalten die Molekülverbindung auskrystallisierte. Die Reinigung erfolgte durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol. Bei den höheren Fettsäuren konnte amorphe Desoxycholsäure verwendet werden, sonst wurde die Eisessig- oder die Alkoholverbindung der Desoxycholsäure benutzt. Bei den niederen Carbonsäuren krystallisieren die Molekülverbindungen der ungesättigten Säuren besser als die der gesättigten und können infolgedessen leichter rein erhalten werden.

Die Analyse der Verbindungen wurde nach verschiedenen Methoden durchgeführt. Bei den Molekülverbindungen mit neutralem Zentralmolekül oder mit niederen Fettsäuren wurde das Säureäquivalent bestimmt und daraus auf die Koordinationszahl geschlossen. Bei den höheren Fettsäuren führt dieser Weg nicht zu eindeutigen Ergebnissen, da die Äquivalentzahlen von Verbindungen verschiedener Zusammensetzung zu nah beieinanderliegen. Diese Verbindungen wurden nach einer von Wieland und Sorge[1]) angegebenen Methode analysiert, die auf der Unlöslichkeit der Xylol-Choleinsäure in Xylol beruht. Hierdurch läßt sich die Desoxycholsäure abtrennen, während die in Xylol lösliche Fettsäure durch Titration bestimmbar ist. („*Xylolmethode*".) Die Methode liefert bei einiger Übung gute Resultate, sie versagt bei

[1]) H. 97, 14 (1916).

Digitized by Google

solchen Verbindungen, deren Fettsäurekomponente in Xylol schwer löslich ist (z. B. Montansäure), und ist nicht übertragbar auf die Apocholsäureverbindungen, da die Xylol-Apocholsäure in Xylol nicht unlöslich ist. Daher wurde auf die Analyse der entsprechenden Apocholsäureverbindungen verzichtet.

Für die Analyse der Choleinsäuren, deren Fettsäurebestandteil mit Wasserdämpfen flüchtig ist, mußte die Methode abgeändert werden. Nach Abtrennung der Xylol-Choleinsäure wurde die mit Wasser unterschichtete Xylollösung der Fettsäure mit etwa 10 ccm Kalkwasser versetzt, wodurch sich die Kalksalze der Fettsäuren bilden. Nunmehr konnte das Xylol mit den Wasserdämpfen verjagt werden. Dann wurden die Fettsäuren durch Zugabe eines geringen Überschusses von verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Hierbei erwies es sich als zweckmäßig, die heiße Lösung nur so weit abkühlen zu lassen, daß die Fettsäure noch flüssig blieb; andernfalls konnte die erstarrte Fettsäure Kalksalz einschließen und dem Angriff der Schwefelsäure entziehen. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei der „Xylolmethode". Das Verfahren, im folgenden als „*Xylol-Kalkmethode*" bezeichnet, liefert einwandfreie Resultate (vgl. Nr. 26).

1. *Tiglinsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_5H_8O_2(C_{24}H_{40}O_4)_4]$

Aus 0,2 g Tiglinsäure und 2,0 g Eisessig-Desoxycholsäure. Schöne Kryställchen vom Schmelzp. 171,5—172°.

Äquivalenttitration: 0,4308 g verbrauchten 13,09 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; Äquivalent 329,1. — 0,2336 g verbrauchten 7,11 ccm $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent 328,6. — 0,2042 g verbrauchten 6,20 ccm $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent 329,4.

Berechnet für die Zusammensetzung:

1 : 3 (1277,0)	Äquivalent	319,3
1 : 4 (1669,3)	„	333,9
1 : 5 (2061,7)	„	343,6

Die Analysen stimmen auf die Koordinationszahl 4.

2. *Tiglinsäure, Apocholsäure.*
$[C_5H_8O_2(C_{24}H_{38}O_4)_4]$.

Aus 0,1 g Tiglinsäure und 2,5 g Eisessig-Apocholsäure; Schmelzpunkt 168—168,5°.[1])

0,2048 g verbrauchten 6,25 ccm $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent 327,7. — 0,2592 g verbrauchten 7,85 ccm $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent 330,2.

Berechnet:	1 : 3 (1271,0)	Äquivalent	317,8
	1 : 4 (1661,3)	„	332,3
	1 : 5 (2051,6)	„	341,9

Die Analysen stimmen auf die Koordinationszahl 4.

[1]) Versuch von R. Otten.

Digitized by Google

3. *Sorbinsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_6H_8O_2(C_{24}H_{40}O_4)_4]$.

Aus 0,2 g Sorbinsäure und 2,0 g Eisessig-Desoxycholsäure; Schmelzpunkt 171—172°.

0,2004 g verbrauchten 6,01 ccm alkohol. $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent 333,4. — 0,2477 g verbrauchten 7,38 ccm alkohol. $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent 335,6.

Berechnet:	1 : 3 (1289,0)	Äquivalent	322,3
	1 : 4 (1681,3)	„	336,3
	1 : 5 (2073,7)	„	345 6

Koordinationszahl = 4.

4. *Sorbinsäure, Apocholsäure.*
$[C_6H_8O_2(C_{24}H_{38}O_4)_4]$.

Aus 0,1 g Sorbinsäure und 2,5 g Eisessig-Apocholsäure; Schmelzpunkt 170—171°.[1])

0,2001 g verbrauchten 5,96 ccm $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent 335,7. — 0,1840 g verbrauchten 5,52 ccm $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent 333,3.

Berechnet:	1 : 3 (1283,0)	Äquivalent	320,8
	1 : 4 (1673,3)	„	334,6
	1 : 5 (2063,6)	„	343,9

Koordinationszahl = 4.

5. *n-Heptylsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_7H_{14}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_4]$.

Aus 0,5 g Heptylsäure und 2,0 g Alkohol-Desoxycholsäure wurde ein schön krystallines Additionsprodukt erhalten, das bis zur vollkommenen Geruchlosigkeit bei 80—90° getrocknet wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 169°.

0,3792 g verbrauchten 11,21 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; Äquivalent 338,3. — 0,5001 g verbrauchten 14,69 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; Äquivalent 340,4.

Berechnet:	1 : 3 (1307,1)	Äquivalent	326,8
	1 : 4 (1699,4)	„	339,9
	1 : 5 (2091,7)	„	348,6

Koordinationszahl = 4.

6. *Caprylsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_8H_{16}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_4]$.

a) (Z.) 1,5 g krystallisierte Desoxycholsäure vom Schmelzp. 172° und 0,35 g Caprylsäure[2]) gaben ein krystallines Additionsprodukt, das

[1]) Versuch von R. Otten.

[2]) 0,5113 g Caprylsäure verbrauchten 35,49 ccm $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent gef. 144,1, ber. 144,13.

Digitized by Google

mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und bei 80—90° so lange getrocknet wurde, bis es vollkommen geruchsfrei geworden war. Schmelzpunkt um 170° nach vorangehendem Erweichen.

b) (P.) Aus 0,5 g Caprylsäure und 2,0 g Alkohol-Desoxycholsäure wurden schön glitzernde Kryställchen erhalten, die nach zweimaligem Umkrystallisieren und Trocknen bei etwa 90° unscharf um 171° schmolzen.

a) 0,1223 g verbrauchten 3,59 ccm $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent 340,7. — 0,1431 g verbrauchten 4,17 ccm $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent 343,2.

b) 0,3490 g verbrauchten 10,35 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; Äquivalent 337,2. — 0,2994 g verbrauchten 8,75 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; Äquivalent 342,2.

Berechnet:	1 : 3 (1321,1)	Äquivalent	330,3
	1 : 4 (1713,4)	„	342,7
	1 : 5 (2105,7)	„	351,0
	1 : 6 (2498,05)	„	356,9

Die Analysen — Mittelwert 340,8 — stimmen auf die Koordinationszahl 4.

7. *Pelargonsäure, Desoxycholsäure.* $[C_9H_{18}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_6]$.

Die Pelargon-Choleinsäure wird mit amorpher Desoxycholsäure bereits nach einmaligem Umkrystallisieren rein erhalten.

a) (P.) 0,3 g Pelargonsäure und 4,0 g Desoxycholsäure (amorph) lieferten ein Additionsprodukt, das nach dem Umkrystallisieren den Schmelzp. 172—173° besitzt. Mit Alkohol-Desoxycholsäure entsteht dieselbe Verbindung, Schmelzp. 173° (vgl. Äquivalenttitration *a*).

b) (Z.) Aus 2,5 g Eisessig-Desoxycholsäure und 0,16 g Pelargonsäure[1]) dargestellt; Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 172—173°.

a) 0,3475 g verbrauchten 9,66 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; Äquivalent 359,7.

b) 0,1366 g verbrauchten 3,83 ccm $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent 356,7.

Berechnet:	1 : 5 (2119,7)	Äquivalent	353,3
	1 : 6 (2512,1)	„	358,9
	1 : 7 (2904,4)	„	363,0

Bestimmung der Pelargonsäure nach der „Xylol-Kalkmethode“:

a) 0,3914 g verbrauchten 1,53 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 6,18 Proc. Pelargonsäure. — 0,3515 g verbrauchten 1,42 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 6,39 Proc. Pelargonsäure.

[1]) 0,1331 g Pelargonsäure verbrauchten 8,40 ccm $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent gef. 158,5, ber. 158,14.

Digitized by Google

b) 0,3102 g verbrauchten 1,28 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 6,53 Proc. Pelargonsäure. — 0,3875 g verbrauchten 1,56 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 6,37 Proc. Pelargonsäure.

Berechnet für die Zusammensetzung:

1 : 4	(1727,4)	9,16 Proc. Pelargonsäure
1 : 5	(2119,7)	7,46 „ „
1 : 6	(2512,1)	6,30 „ „
1 : 7	(2904,4)	5,45 „ „

Die Analysen stimmen auf die Koordinationszahl 6.

8. *Caprinsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{10}H_{20}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_6]$.

Aus 0,29 g Caprinsäure und 4,0 g Desoxycholsäure (amorph). Rohprodukt, Schmelzp. 168°; nach dem Umkrystallisieren Schmelzpunkt 174—175°.

„*Xylol-Kalkmethode*“: 0,5387 g verbrauchten 2,13 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 6,81 Proc. — 0,4027 g verbrauchten 1,66 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 7,10 Proc. — 0,3607 g verbrauchten 1,37 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 6,54 Proc.

Berechnet:	1 : 5	(2133,8)	8,07 Proc. Caprinsäure
	1 : 6	(2526,1)	6,82 „ „
	1 : 7	(2918,4)	5,90 „ „

Koordinationszahl = 6.

9. *Undecylsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{11}H_{22}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_6]$.

Aus 0,15 g Undecylsäure[1]) und 2,0 g amorpher Desoxycholsäure dargestellt; Schmelzp. 176°.

„*Xylol-Kalkmethode*“: 0,3578 g verbrauchten 1,44 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 7,49 Proc. — 0,3902 g verbrauchten 1,60 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 7,63 Proc.

Berechnet:	1 : 5	(2147,8)	8,67 Proc. Undecylsäure
	1 : 6	(2540,1)	7,33 „ „
	1 : 7	(2932,4)	6,35 „ „

Koordinationszahl = 6.

10. *Undecylensäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{11}H_{20}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_6]$.

Dargestellt aus 0,4 g Undecylensäure und 2,0 g Eisessig-Desoxycholsäure. Sehr schöne Kryställchen vom Schmelzp. 171—171,5°. Nach dem Umkrystallisieren Schmelzp. 174°.

[1]) Das Präparat verdanken wir Herrn Prof. P. A. Levene-New York. — Vgl. Levene u. C. J. West, C. 1914. II. 1145.

Digitized by Google

Xylol-Kalkmethode: 0,3780 g verbrauchten 1,42 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; gef. 6,92 Proc. — 0,3088 g verbrauchten 1,21 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; gef. 7,22 Proc.

Berechnet: 1 : 5 (2145,8) 8,58 Proc. Undecylensäure
1 : 6 (2538,1) 7,26 „ „
1 : 7 (2930,4) 6,28 „ „
Koordinationszahl = 6.

11. *Laurinsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{12}H_{24}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_6]$.

Aus 0,25 g Laurinsäure und 4,0 g amorpher Desoxycholsäure wurde die Choleinsäure vom Schmelzp. 175° erhalten, der nach dem Umkrystallisieren auf 176—177° stieg.

Xylol-Kalkmethode: 0,2977 g verbrauchten 1,19 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 8,00 Proc. — 0,4422 g verbrauchten 1,69 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 7,65 Proc.

Berechnet: 1 : 5 (2161,8) 9,26 Proc. Laurinsäure
1 : 6 (2554,1) 7,84 „ „
1 : 7 (2946,4) 6,79 „ „
Koordinationszahl = 6.

12. *Tridecylsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{13}H_{26}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_6]$.

Aus 0,15 g Tridecylsäure[1]) und 2,0 g amorpher Desoxycholsäure dargestellt. Schmelzp. 177—178°.

Xylol-Kalkmethode: 0,3654 g verbrauchten 1,40 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 8,21 Proc. — 0,3048 g verbrauchten 1,21 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 8,50 Proc.

Berechnet: 1 : 5 (2175,8) 9,85 Proc. Tridecylsäure
1 : 6 (2568,1) 8,34 „ „
1 : 7 (2960,4) 7,24 „ „
Koordinationszahl = 6.

13. *Myristinsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{14}H_{28}O_2\ (C_{24}H_{40}O_4)_6]$.

a) (Z.) Aus 0,15 g Myristinsäure[2]) und 2,0 g Eisessig-Desoxycholsäure dargestellt. Schmelzp. 181—182°.

b) (P.) Aus 0,3 g Myristinsäure und 4,0 g amorpher Desoxycholsäure dargestellt. Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren 181—181,5°.

Xylolmethode: *a*) 0,4494 g verbrauchten 1,77 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 8,99 Proc. — 0,4002 g verbrauchten 1,52 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 8,67 Proc.

[1]) Das Präparat verdanken wir Herrn Professor P. A. Levene-New York. Vgl. Levene u. West, C. 1914, II, 1145.

[2]) 0,1962 g Myristinsäure verbrauchten 8,63 ccm $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent gef. 227,3, ber. 228,2.

Digitized by Google

b) 0,4060 g verbrauchten 1,50 ccm $^n/_{10}$ alkohol. NaOH; gef. 8,43 Proc. — 0,4136 g verbrauchten 1,51 ccm $^n/_{10}$ alkohol. NaOH; gef. 8,33 Proc. — 0,6045 g verbrauchten 2,35 ccm $^n/_{10}$ alkohol. NaOH: gef. 8,87 Proc. — 0,3097 g verbrauchten 1,23 ccm $^n/_{10}$ alkohol. NaOH; gef. 9,06 Proc.

Berechnet: 1 : 5 (2189,8) 10,42 Proc. Myristinsäure
1 : 6 (2582,1) 8,84 „ „
1 : 7 (2974,5) 7,67 „ „

Die Analysen — Mittelwert 8,73 — stimmen auf die Koordinationszahl 6.

14. *n-Pentadecylsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{15}H_{30}O_2(C_{21}H_{40}O_4)_8]$.

Die Pentadecylsäure wurde nach den Angaben von Krafft[1]), ausgehend von reinster Palmitinsäure (E. Merck) dargestellt. Schmelzpunkt (aus Alkohol) 51°. 0,1332 g der Säure verbrauchten 5,45 ccm $^n/_{10}$-KOH; Äquivalent gef. 244,4, ber. 242,2.

a) (Z.) Aus 2,0 g amorpher Desoxycholsäure und 0,2 g Pentadecylsäure; Schmelzp. 183,5°.

b) (P.) Aus 0,2 g Pentadecylsäure und 2,0 g Eisessig-Desoxycholsäure. Schmelzp. 183,5—184°. *c*) wie *b*).

Xylolmethode: a) 0,3750 g verbrauchten 1,13 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 7,30 Proc. — 0,4032 g verbrauchten 1,22 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 7,33 Proc.

b) 0,2779 g verbrauchten 0,85 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 7,41 Proc. — 0,3308 g verbrauchten 1,01 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 7,40 Proc.

c) 0,3736 g verbrauchten 1,13 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 7,33 Proc. — 0,3710 g verbrauchten 1,15 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 7,51 Proc.

Berechnet: 1 : 6 (2596,2) 9,33 Proc. Pentadecylsäure
1 : 7 (2988,5) 8,11 „ „
1 : 8 (3380,8) 7,17 „ „
1 : 9 (3773,1) 6,42 „ „

Die Analysen — Mittelwert 7,38 — stimmen auf die Koordinationszahl 8.

15. *Palmitinsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{16}H_{32}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,2 g Palmitinsäure und 2,0 g Eisessig-Choleinsäure. Schmelzpunkt 184—185° in Übereinstimmung mit der Angabe von Wieland und Sorge.[2])

Xylolmethode: 0,4558 g verbrauchten 1,37 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; gef. 7,70 Proc. — 0,3774 g verbrauchten 1,14 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; gef. 7,74 Proc.

Berechnet: 1 : 7 (3002,5) 8,54 Proc. Palmitinsäure
1 : 8 (3394,8) 7,55 „ „
1 : 9 (3787,1) 6,77 „ „

Koordinationszahl = 8.

---

[1]) F. Krafft, B. 12, 1670 (1879).
[2]) Wieland u. Sorge, H. 97, 20 (1916).

Digitized by Google

16. *Palmitinsäure-cetylester, Desoxycholsäure.*
$[C_{15}H_{31}CO.OC_{16}H_{33}(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,2 g Palmitinsäure-cetylester und 2,0 g Eisessig-Choleinsäure sehr schöne Krystalle vom Schmelzp. 195°.

0,3610 g verbrauchten 7,95 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; Äquival. 454,1. — 0,4026 g verbrauchten 8,94 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; Äquival. 450,3.

Berechnet: 1 : 7 (3226,7) Äquivalent 461,0
1 : 8 (3619,0) „ 452,4
1 : 9 (4011,3) „ 445,7

Koordinationszahl = 8.

17. *n-Heptadecylsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{17}H_{34}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,2 g n-Heptadecylsäure[1]) und 2,6 g Eisessig-Choleinsäure. Schmelzp. 185,5—186,5°.

Xylolmethode: 0,4046 g verbrauchten 1,22 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 8,15 Proc. — 0,4714 g verbrauchten 1,33 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 7,63 Proc.

Berechnet: 1 : 7 (3016,5) 8,96 Proc. Heptadecylsäure
1 : 8 (3408,9) 7,93 „ „
1 : 9 (3801,2) 7,11 „ „

Koordinationszahl = 8.

18. *Stearinsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{18}H_{36}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,2 g Stearinsäure und 2,0 g amorpher Desoxycholsäure. Schmelzp. 186—187°, übereinstimmend mit der Angabe von Wieland und Sorge.[2])

Xylolmethode: 0,3843 g verbrauchten 1,12 ccm $^n/_{10}$-NaOH; gef. 8,29 Proc. — 0,4173 g verbrauchten 1,23 ccm $^n/_{10}$-NaOH; gef. 8,38 Proc.

Berechnet: 1 : 7 (3030,5) 9,38 Proc. Stearinsäure
1 : 8 (3422,9) 8,31 „ „
1 : 9 (3815,2) 7,45 „ „

Koordinationszahl = 8.

19. *Stearolsäure, Desoxycholsäure.*
$[CH_3.(CH_2)_7C:C(CH_2)_7.COOH(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,35 g Stearolsäure und 4,0 g amorpher Desoxycholsäure. Schmelzp. 174°.

Xylolmethode: 0,3762 g verbrauchten 1,08 ccm $^n/_{10}$ alkohol. NaOH;

---

[1]) Die n-Heptadecylsäure verdanken wir Herrn Prof. A. Heiduschka-Dresden. Vgl. A. Heiduschka u. J. Ripper, B. 56, 1736 (1923).

[2]) Wieland u. Sorge, H. 97, 19 (1916).

Digitized by Google

gef. 8,05 Proc. — 0,3777 g verbrauchten 1,12 ccm $^n/_{10}$ alkohol. NaOH; gef. 8,31 Proc.

Berechnet: 1 : 7 (3026,5) 9,26 Proc. Stearolsäure
1 : 8 (3418,8) 8,20 „ „
1 : 9 (3811,1) 7,35 „ „
Koordinationszahl = 8.

20. *Arachinsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{20}H_{40}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,2 g Arachinsäure und 2,0 g amorpher Desoxycholsäure. Schmelzp. 188—189°.

Xylolmethode: 0,3943 g verbrauchten 1,18 ccm $^n/_{10}$-NaOH; gef. 9,35 Proc. — 0,3579 g verbrauchten 1,03 ccm $^n/_{10}$-NaOH; gef. 8,99 Proc.

Berechnet: 1 : 7 (3058,6) 10,21 Proc. Arachinsäure
1 : 8 (3450,9) 9,05 „ „
1 : 9 (3843,2) 8,13 „ „
Koordinationszahl = 8.

21. *Behensäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{22}H_{44}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,43 g Behensäure und 4,0 g amorpher Desoxycholsäure. Schmelzp. 189—189,5°.

Xylolmethode: 0,3141 g verbrauchten 0,92 ccm $^n/_{10}$-NaOH; gef. 9,97 Proc. — 0,3445 g verbrauchten 1,02 ccm $^n/_{10}$-NaOH; gef. 10,08 Proc.

Berechnet: 1 : 7 (3086,6) 11,03 Proc. Behensäure
1 : 8 (3478,9) 9,78 „ „
1 : 9 (3871,2) 8,79 „ „
Koordinationszahl = 8.

22. *Behensäureäthylester, Desoxycholsäure.*
$[C_{24}H_{48}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,24 g Behensäureäthylester und 2,0 g amorpher Desoxycholsäure. Schmelzp. 191,5°.

0,5011 g verbrauchten 11,45 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; gef. Äquivalent 437,6. — 0,2894 g verbrauchten 6,59 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; gef. Äquivalent 439,2.

Berechnet: 1 : 7 (3114,6) Äquivalent 444,9
1 : 8 (3506,9) „ 438,4
1 : 9 (3899,2) „ 433,2
Koordinationszahl = 8.

23. *Behensäureäthylester, Apocholsäure.*
$[C_{24}H_{48}O_2(C_{24}H_{38}O_4)_8]$.

Aus 0,3 g Behensäureäthylester und 2,0 g amorpher Apocholsäure. Schmelzp. 190°.

Digitized by Google

0,2515 g verbrauchten 5,79 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; Äquivalent 434,4. — 0,5475 g verbrauchten 12,48 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; Äquivalent 438,7.

Berechnet: 1 : 7 (3100,5) Äquivalent 442,9
1 : 8 (3490,8) „ 436,4
1 : 9 (3881,1) „ 431,2

Koordinationszahl = 8.

24. *Brassidinsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{22}H_{42}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,43 g Brassidinsäure und 4,0 g amorpher Desoxycholsäure. Schmelzp. 184°.

Xylolmethode: 0,3270 g verbrauchten 0,93 ccm $^n/_{10}$ alkohol. NaOH; gef. 9,62 Proc. — 0,3234 g verbrauchten 0,98 ccm $^n/_{10}$ alkohol. NaOH; gef. 10,25 Proc.

Berechnet: 1 : 7 (3084,6) 10,97 Proc. Brassidinsäure
1 : 8 (3476,9) 9,73 „ „
1 : 9 (3869,2) 8,74 „ „

Koordinationszahl = 8.

25. *Dibrombehensäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{22}H_{42}O_2Br_2(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,2 g Dibrombehensäure und 2,0 g Eisessig-Choleinsäure. Schmelzp. 177°.

Xylolmethode: 0,2841 g verbrauchten 0,77 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; gef. 13,50 Proc. — 0,3259 g verbrauchten 0,88 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; gef. 13,45 Proc.

Berechnet: 1 : 7 (3244,4) 15,36 Proc. Dibrombehensäure
1 : 8 (3636,7) 13,70 „ „
1 : 9 (4029,0) 12,36 „ „

Koordinationszahl = 8.

26. *Behenolsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{22}H_{40}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,43 g Behenolsäure und 4,0 g amorpher Desoxycholsäure. Schmelzp. 183—183,5°.

Xylolmethode: 0,3305 g verbrauchten 0,98 ccm $^n/_{10}$ alkohol. NaOH; gef. 9,97 Proc. — 0,3192 g verbrauchten 0,93 ccm $^n/_{10}$ alkohol. NaOH; gef. 9,80 Proc.

Xylol-Kalkmethode: 0,3785 g verbrauchten 1,07 ccm $^n/_{10}$-KOH; gef. 9,51 Proc.

Berechnet: 1 : 7 (3082,6) 10,91 Proc. Behenolsäure
1 : 8 (3474,9) 9,68 „ „
1 : 9 (3867,2) 8,70 „ „

Koordinationszahl = 8.

Digitized by Google

27. *Lignocerinsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{24}H_{48}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,2 g Lignocerinsäure[1]) und 2,0 g Eisessig-Choleinsäure. Schmelzp. 193—193,5°.

Xylolmethode: 0,4144 g verbrauchten 1,20 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; gef. 10,67 Proc. — 0,3277 g verbrauchten 0,94 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; gef. 10,57 Proc.

Berechnet: 1 : 7 (3114,6) 11,83 Proc. Lignocerinsäure
1 : 8 (3506,9) 10,50 „ „
1 : 9 (3899,3) 9,45 „ „

Koordinationszahl = 8.

28. *Cerotinsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{26}H_{52}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,2 g Cerotinsäure[2]) und 2,0 g amorpher Desoxycholsäure. Schmelzp. 193—194°.

Xylolmethode: 0,4187 g verbrauchten 1,23 ccm $^n/_{10}$-NaOH; gef. 11,65 Proc. — 0,4073 g verbrauchten 1,14 ccm $^n/_{10}$-NaOH; gef. 11,10 Proc. — 0,2574 g verbrauchten 0,76 ccm $^n/_{10}$-NaOH; gef. 11,70 Proc.

Berechnet: 1 : 7 (3142,7) 12,61 Proc. Cerotinsäure
1 : 8 (3535,0) 11,21 „ „
1 : 9 (3927,3) 10,09 „ „

Koordinationszahl = 8.

29. *Cetyl-octyl-essigsäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{26}H_{52}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,2 g Cetyl-octyl-essigsäure[3]) und 2,5 g Eisessig-Choleinsäure. Schmelzp. 188—188,5°.

Xylolmethode: 0,3943 g verbrauchten 1,13 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; gef. 11,36 Proc. — 0,3673 g verbrauchten 0,99 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; gef. 10,68 Proc.

Berechnet: 1 : 7 (3142,7) 12,61 Proc. Cetyl-octyl-essigsäure
1 : 8 (3535,0) 11,21 „ „
1 : 9 (3927,3) 10,09 „ „

Koordinationszahl = 8.

---

[1]) Die Lignocerinsäure aus Buchenholzteer (Schmelzp. 78°) verdanken wir Herrn Prof. P. Brigl. Vgl. Percy Brigl und Edgar Fuchs, H. **119**, 293 (1922).

[2]) Die Cerotinsäure verdanken wir Herrn Prof. A. Kliegl, Tübingen. Die Säure wurde aus Gheddawachs-cerylalkohol hergestellt, M. Merkel, Dissert. Tübingen 1916, 17.

[3]) Die Säure wurde uns von Herrn Prof. P. Brigl-Tübingen, zur Verfügung gestellt. Vgl. Percy Brigl, H. **95**, 172 (1915).

Digitized by Google

30. *Cerylameisensäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{27}H_{54}O_2(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Aus 0,2 g Cerylameisensäure[1]) und 1,7 g Eisessig-Choleinsäure. Schmelzp. 194,5°.

Xylolmethode: 0,4186 g verbrauchten 1,20 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; gef. 11,77 Proc. — 0,3279 g verbrauchten 0,94 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; gef. 11,77 Proc.

Berechnet: 1 : 7 (3156,7) 13,00 Proc. Cerylameisensäure
1 : 8 (3549,0) 11,56 „ „
1 : 9 (3941,3) 10,41 „ „
Koordinationszahl = 8.

31. *Montansäure, Desoxycholsäure.*
$[C_{29}H_{58}O_2(C_{24}H_{40}O_4)x]$.

Die Molekülverbindung wurde mit zwei Sorten Montansäure dargestellt. Aus 0,3 g Montansäure vom Schmelzp. 83° und 2,1 g amorpher Desoxycholsäure dargestellt, besaß die Verbindung den Schmelzp. 193°. Aus 0,2 g reinster Montansäure[2]) vom Schmelzp. 85° und 2,0 g Eisessig-Choleinsäure bereitet schmolz die Additionsverbindung bei 196°.

Eine Analyse der Verbindung war wegen der Schwerlöslichkeit der Montansäure in Xylol nicht durchführbar.

32. *Montansäureäthylester, Desoxycholsäure.*
$[C_{28}H_{57}.COO.C_2H_5(C_{24}H_{40}O_4)_8]$.

Der Ester wurde aus reinster Montansäure (Schmelzp. 85°) bereitet. Darstellung der Choleinsäure aus 0,2 g des Esters und 2,0 g Eisessig-Choleinsäure; Schmelzp. 197—198°.

0,7187 g verbrauchten 15,80 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; Äquivalent 454,9. — 0,2798 g verbrauchten 6,13 ccm $^n/_{10}$ alkohol. KOH; Äquivalent 456,4.

Berechnet: 1 : 7 (3212,7) Äquivalent 459,0
1 : 8 (3605,0) „ 450,6
1 : 9 (3997,3) „ 444,1

Die Analysen sprechen für die Koordinationszahl 8 und lassen den Rückschluß zu, daß auch bei der Montansäure noch keine höhere Koordinationszahl als 8 erreicht wird.

---

[1]) Die, ausgehend von Ceryljodid dargestellte Säure verdanken wir Herrn Prof. A. Kliegl.

[2]) Diese Säure, gereinigt über den α Brommontansäureester, verdanken wir Herrn Prof. A. Kliegl. [M. Merkel, Diss. 14 u. 40, Chem. Zt. 45, 201 (1921)]. Nach einer Privatmitteilung von A. Kliegl zeigt das Präparat beim Vergleich mit der Montansäure von H. Tropsch u. A. Kreutzer, Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle 6, 391 (1923), nur einen geringen Schmelzpunktsunterschied von höchstens 0,2- 0,3°.

Digitized by Google

33. *„Auftau-Schmelzdiagramm" von Montansäure, Apocholsäure.*
(Mariette Kircheisen.)

Das „Auftau-Schmelzdiagramm" wurde nach der von uns früher beschriebenen Methode[1]) in Capillarröhrchen aufgenommen. Die Substanzgemische wurden durch Verschmelzen der Komponenten in kleinen Probierröhrchen hergestellt. Bezüglich der graphischen Darstellung vgl. Fig. 2. Die Verbindung 1 : 8 enthält 88 Proc. Apocholsäure.

Nr.	Montansäure g	Apocholsäure g	Gew.-Proc. Apocholsäure	Auftaupunkt ° C	Schmelzp. ° C
1		—	0,0	80,5	83,0
2	0,0902	0,0104	10,3	79,0	160,0
3	0,0798	0,0204	20,4	79,0	172,5
4	0,0705	0,0302	30,0	79,0	180,0
5	0,0490	0,0397	44,8	80,0	185,0
6	0,0401	0,0611	60,4	80,0	187,5
7	0,0256	0,0749	74,5	83,0	189,5
8	0,0235	0,1203	83,7	155,0	190,0
9	0,0105	0,0897	89,5	162,0	189,0
10	0,0055	0,0962	94,6	162,5	185,0
11	—		100,0	166,0	172,0

Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. III. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf aliphatische Aldoxime[2]);

von *Heinrich Rheinboldt* und *Martin Dewald.*[3])

(Eingelaufen am 29. November 1926.)

In der vorangehenden Mitteilung[4]) wurde dargetan, daß die Reaktion von Nitrosylchlorid mit aromatischen Aldoximen, die zu Chlorisonitrosoverbindungen (Hydroxamsäurechloriden) führt, als Zwischenstufe über eine sekundäre

[1]) H. Rheinboldt, K. Hennig und Mariette Kircheisen, J. pr. [2] **111**, 242 (1925), **112**, 187 (1926), **113**, 199 (1926), **113**, 348 (1926); C. **1926**, I. 2069, 2873, **1926**, II. 1113, 2031.

[2]) Vorgetragen in der Bonner Chemischen Gesellschaft am 15. VI. 1925; vgl. Z. Ang. **38**, 970 (1925).

[3]) Dissertation, Bonn 1926.

[4]) A. **451**, 161 (1926).

Digitized by Google

Chlornitrosoverbindung R.CH.Cl.NO verläuft, die beim Piperonaloxim isoliert werden konnte, in anderen Fällen jedoch sehr vergänglicher Natur ist. Bei aliphatischen Aldoximen ist diese Zwischenstufe allgemein beständiger und konnte in mehreren Fällen isoliert werden.

Die einzig bekannte Verbindung dieser Reihe ist das *Chlornitrosoäthan* $CH_3.CH.Cl.NO$, das von Piloty und Steinbock[1]) durch Einwirkung von Chlor auf die salzsaure Lösung des Oxims erhalten wurde, während von anderer Seite die Darstellung anderer sekundärer Chlornitrosoverbindungen vergeblich versucht wurde.[2]) Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf die Oxime in ätherischer Lösung gelang es leicht, außer *Chlornitrosoäthan*, auch *Chlornitrosomethan, -propan, -butan, -isobutan* und *Chlornitrosoheptan* in krystallisierter Form zu erhalten. Diese Verbindungen sind im festen Zustande farblos und bimolekular, schmelzen blau, lösen sich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit blauer Farbe monomolekular, sind unlöslich in Wasser und kalter Natronlauge und lagern sich mehr oder minder schnell in die Hydroxamsäurechloride um. Beim Chlornitrosopropan konnten diese Verhältnisse durch Molekulargewichtsbestimmungen in flüssiger Blausäure ermittelt werden. Bei Octylaldoxim sowie bei Isovaler- und Phenylacetaldoxim konnten bisher keine krystallisierten Reaktionsprodukte isoliert werden; es wurden lediglich fast farblose Öle erhalten, die beim Erwärmen und Lösen die vordem skizzierte Farbänderung nach Blau zeigen. Alle Reaktionsprodukte besitzen einen stechenden, die Augen zu Tränen reizenden Geruch. Die Liebermannsche Nitrosoreaktion ist positiv.

---

[1]) B. **35**, 3113 (1902).

[2]) W. Steinkopf u. B. Jürgens, J. pr. [2] **84**, 689 u. 711, Anm. 1 (1911). — Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die ätherische Suspension der Natriumsalze von Nitromethan und prim. Nitropropan. Natrium-nitroäthan lieferte bei gleicher Behandlung Chlornitrosoäthan. — A. Langhans erhielt aus Knallquecksilber und Alkalihypobromit ein tiefblaues Öl, das als Bromnitrosomethan angesprochen wird. J. pr. [2] **98**, 255 (1918); C. **1919**, III, 44, IV, 26.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

1. Formaldoxim und Nitrosylchlorid.

Chlornitrosomethan, H.CH.Cl.NO.

Läßt man auf *Triformoxim*[1]) eine ätherische Lösung von Nitrosylchlorid einwirken, so färbt sich das Lösungsmittel unter heftiger Entbindung von Stickoxyd allmählich tief blau. Nach mehrstündigem Stehen der abfiltrierten ätherischen Lösung bei Raumtemperatur ist die blaue Farbe vollständig verschwunden, und eine starke Hydroxamsäurereaktion nachweisbar. Gießt man die blaue Lösung (ein Überschuß von Nitrosylchlorid muß vermieden werden!) dagegen sofort nach ihrer Darstellung auf ein gekühltes Uhrglas und vertreibt den Äther möglichst schnell, so hinterbleiben Öltröpfchen, die beim Kratzen erstarren. Nach Abpressen auf Ton schmolz dieses, etwas gelblich gefärbte, Produkt unscharf bei 50—52° zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Erhitzt man über den Schmelzpunkt, so erfolgt völlige Entfärbung; die farblos gewordene Schmelze zeigt, im Gegensatz zu dem Ausgangsprodukt, starke Hydroxamsäurereaktion.[2]) Diese Reaktionen deuten darauf hin, daß in dem Reaktionsprodukt das bimolekulare Chlornitrosomethan vorliegt. Es gelang aber nicht, auf diesem Wege die Verbindung analysenrein zu erhalten.

Ebenso reagiert das *monomolekulare Formaldoxim* mit Nitrosylchlorid unter Stickoxydentwicklung und Blaufärbung.

Die Versuche wurden ausgeführt mit einer Lösung des Oxims in Tetrachloräthan, die durch Erhitzen mit Triformoxim erhalten wurde. Auch eine ätherische Lösung des Oxims — dargestellt durch Ausäthern einer wäßrigen Formoximlösung, die ihrerseits durch Kochen von Triformoxim mit Wasser dargestellt wurde, — reagiert mit Nitrosylchlorid in derselben Weise.

---

[1]) R. Scholl, B. **24**, 574 (1891).

[2]) Mit „*Hydroxamsäure-Reaktion*“ wird der Kürze halber in vorliegender Abhandlung die Rotviolettfärbung bezeichnet, die *nach dem Behandeln mit Natronlauge* und Neutralisieren auf Zusatz von Ferrichlorid erfolgt.

Digitized by Google

Zu dem analysenreinen Chlornitrosomethan führte die Umsetzung von *Formoximchlorhydrat.*[1]) Wurde zu diesem unter guter Kühlung portionsweise eine ätherische Lösung von Nitrosylchlorid zugegeben und, ehe sich das gesamte Chlorhydrat umgesetzt hatte, die tief blaugrüne Lösung abfiltriert, so hinterblieb nach möglichst raschem Abdunsten des Äthers ein schwachgelblich gefärbter krystalliner Rückstand. Auf Ton abgepreßt und kurz über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, beginnt die Substanz bei 59° zu erweichen und ist bei 62° zu einer tief blauen Flüssigkeit klar durchgeschmolzen, die sich bei weiterem Erhitzen langsam zersetzt; bei 65—66° tritt stürmische Zersetzung ein.

0,1052 g Subst.: 15,9 ccm N (20°, 762 mm). — 0,1486 g Subst.: 0,2678 g AgCl.

CH_2ONCl (79,49)	Ber.	N 17,62	Cl 44,61
	Gef.	„ 17,65	„ 44,58.

Die Verbindung besitzt einen scharfen, zu Tränen reizenden Geruch, löst sich in organischen Lösungsmitteln mit blauer Farbe; beim Stehen werden die Lösungen farblos und zeigen die Hydroxamsäurereaktion.

2. Acetaldoxim und Nitrosylchlorid.

1,1-Chlornitrosoäthan, $CH_3.CH.Cl.NO$.

Die ätherische Lösung des Oxims reagiert mit Nitrosylchlorid lebhaft unter Stickoxydentwicklung und Blaufärbung. Durch rasches Abdunsten des Äthers wurden feine, farblose, glänzende Blättchen erhalten, die, nach scharfem Abpressen und Trocknen, bei 64—65° tief blau schmelzen, wenn die Substanz in ein auf 58° vorgewärmtes Bad gebracht wird. Der Schmelzpunkt ist identisch mit dem, den Piloty[2]) für das auf anderem Wege erhaltene Chlornitrosoäthan angibt. Die beste Ausbeute (7,4 Proc. d. Th. aus 3 g Oxim) wurde erhalten, wenn man zu dem in

[1]) W. R. Dunstan u. A. L. Bossi, Soc. **73**, 356 (1898); C. 1898, II, 18.

[2]) O. Piloty u. H. Steinbock, B. **35**, 3114 (1902); vgl. auch W. Steinkopf u. B. Jürgens, J. pr. [2] **84**, 711 (1911).

Digitized by Google

Äther gelösten Oxim einen geringen Überschuß an Nitrosylchlorid zugab, diesen durch Zusatz einiger Tropfen des Oxims wieder entfernte und darauf den Äther möglichst rasch abdunstete.

0,1998 g Subst.: 26,4 ccm N (24°, 755 mm). — 0,1436 g Subst.: 0,2196 g AgCl.

C_2H_4ONCl (93,50)	Ber.	N 14,98	Cl 37,93
	Gef.	„ 15,09	„ 37,83.

Das farblose Reaktionsprodukt zeigt keine Hydroxamsäurereaktion und löst sich in organischen Lösungsmitteln mit blauer Farbe. Nach einigen Stunden sind die blauen Lösungen bei Raumtemperatur vollkommen farblos geworden und zeigen starke Hydroxamsäurereaktion, während der feste Körper noch nach mehreren Tagen blau schmilzt und sich mit blauer Farbe löst. Die Liebermannsche Nitrosoreaktion ist positiv.[1])

3. Propionaldoxim und Nitrosylchlorid.

1,1-Chlornitroso-propan, $C_2H_5.CH.Cl.NO$.

Auf eine mit Eis–Kochsalz gekühlte ätherische Lösung des Oxims[2]) wurde eine ätherische Nitrosylchloridlösung so lange zur Einwirkung gebracht, bis die Lösung klar grün geworden war. Darauf wurde der Äther schnell auf einem Uhrglas abgedunstet. Erstarrt das zurückbleibende, schwach grünliche Öl nicht sofort, so genügen einige Tropfen Wasser, um die Krystallisation der gesamten Masse zu bewirken. Nach Abpressen auf Ton und kurzem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure schmilzt die Substanz mit tief blauer Farbe bei 56—57°; erst bei 83° tritt Zersetzung ein. Die Verbindung riecht äußerst stechend und reizt die Augen stark zu Tränen; sie zersetzt sich in geschlossenen Gefäßen bereits nach kurzer Zeit, während sie, an der Luft auf-

[1]) Bei vorsichtigem Erwärmen! Nach Piloty ist die Reaktion negativ. Andere Nitrosoreaktionen: Jodabscheidung aus Jodwasserstoff, Stickstoffentwicklung mit Phenylhydrazin, Blaufärbung von Diphenylamin-Schwefelsäure.

[2]) J. Petraczek, B. 15, 2784 (1882).

Digitized by Google

bewahrt, noch nach 24 Stunden blau schmilzt und sich in Lösungsmitteln mit blauer Farbe löst.

0,1548 g Subst.: 17,6 ccm N (17°, 741 mm). — 0,1532 g Subst.: 0,2050 g AgCl.

C_3H_6ONCl (107,52)	Ber.	N 13,03	Cl 32,98
	Gef.	„ 13,05	„ 33,10.

Am Chlornitrosopropan wurde die Dissoziation der Chlornitrosoverbindungen und ihre Umlagerung in die Hydroxamsäurechloride eingehender untersucht.

Die Verbindung löst sich bereits in schmelzendem Benzol mit deutlich blauer Farbe. Erwärmt man die Lösung vorsichtig bis gegen 80°, so wird sie tief blau; durch schnelles Abkühlen geht die Färbung zurück bis zur ursprünglichen Intensität. Dieses Spiel läßt sich oftmals wiederholen. Wird die Lösung aber kurz zum Sieden erhitzt, so entfärbt sie sich vollkommen und enthält das Hydroxamsäurechlorid.

In wasserfreier Blausäure löst sich die Verbindung bei — 10° vollkommen farblos, während die Lösung beim Erwärmen intensiv blau wird. Daher wurden nach dem Vorbild von Piloty und Steinbock[1]) Molekulargewichtsbestimmungen in Blausäure ausgeführt.

Die Blausäure wurde nach dem Verfahren von K. Ziegler[2]) dargestellt. Zur Molekulargewichtsbestimmung diente die übliche Beckmannsche Apparatur mit Handrührung, die für diesen Zweck in besonderer Weise abgedichtet wurde. Bei einiger Vorsicht läßt sich mit diesem einfachen Apparat gut arbeiten.

0,1578 g eines 30 Minuten alten Präparates wurden in 12,11 g Blausäure 2° über deren Schmelzpunkt gelöst. Die Lösung war wasserklar: Δ 0,129°; gef. M. = 219 anstatt 215 für die bimolekulare Verbindung.[3]) Beim Erwärmen der Lösung mit der Hand trat starke Blaufärbung auf; nach 1 stündigem Stehen bei 13° wurde gefunden: Δ 0,154°, M. = 184; nach 11 Stunden: Δ 0,174°, M. = 162; nach 19 Stunden: Δ 0,194°, M. = 146; nach 33 Stunden: Δ 0,264°, M. = 107. Bis dahin hatte die Lösung an Farbintensität zugenommen; beim Abkühlen auf tiefe Temperatur war aber bei allen Versuchen eine Aufhellung zu beobachten. 12 Stunden später war die Lösung bereits merklich verblaßt und nach weiteren 12 Stunden vollkommen entfärbt. In diesem Zeitpunkt wurde gefunden: Δ 0,292°, M. = 97; nach weiteren 24 Stunden: Δ 0,299°, M. = 95. Nach Abdunsten der Blausäure wurde das zurückbleibende Öl in Natronlauge aufgenommen, und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von Ferrichlorid eine starke Hydroxamsäurereaktion erhalten. Es ist zu bemerken, daß die

[1]) B. 35, 3116 (1902). [2]) B. 54, 110 (1921).

[3]) Unter Zugrundelegung der Depressionskonstanten 21,7 für flüssige Blausäure, nach Piloty u. Steinbock, B. 35, 3117 (1902).

Digitized by Google

Lösung während der gesamten Versuchszeit in einem vollkommen verdunkelten Raume gehalten wurde; die Bestimmungen wurden bei indirekter, künstlicher Beleuchtung ausgeführt. Ein Vergleich der Versuchsresultate mit den Beobachtungen Pilotys[1]) zeigt, daß das Chlornitrosopropan langsamer dissoziiert als das Chlornitrosoäthan.

4. n-Butyraldoxim und Nitrosylchlorid.

1,1-Chlornitroso-n-butan, $C_3H_7.CH.Cl.NO$.

Eine ätherische Lösung des Oxims[2]) wurde in üblicher Weise mit Nitrosylchlorid zur Reaktion gebracht, und nach kurzer Einwirkung der Äther rasch abgedunstet. Aus dem zurückbleibenden Öl, das einen schauderhaft stechenden Geruch besitzt, schieden sich bei scharfem Kühlen nach einiger Zeit farblose Krystalle ab. Diese schmelzen, nach Abpressen auf Ton und kurzem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure, bei 41—42° zu einer blauen Flüssigkeit, deren Farbintensität bei ansteigender Temperatur zunächst zunimmt; bei 92° wird die Schmelze plötzlich farblos und zeigt dann starke Hydroxamsäurereaktion. Die Krystalle lösen sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit blauer Farbe.

0,1520 g Subst.: 15,0 ccm N (14°, 754 mm). — 0,1218 g Subst.: 0,1428 g AgCl.

C_4H_8ONCl (121,53)	Ber.	N 11,53	Cl 29,18
	Gef.	„ 11,64	„ 29,00.

5. Isobutyraldoxim und Nitrosylchlorid.

1,1-Chlornitroso-isobutan, $(CH_3)_2:CH.CH.Cl.NO$.

Eine mit Eis–Kochsalz gekühlte ätherische Lösung des Oxims[3]) wurde, wie üblich, mit Nitrosylchlorid umgesetzt. Nach kurzer Einwirkung wurde der Äther auf einem großen gekühlten Uhrglase rasch abgedunstet. Bei starker Kühlung schieden sich aus dem zurückbleibenden hellgrünen Öl bald farblose Krystalle aus, die auf einer gekühlten Tonplatte abgepreßt wurden. Nach kurzem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum schmilzt das Reaktionsprodukt

[1]) B. 35, 3117 (1902).
[2]) W. v. Miller u. J. Plöchl, B. 26, 1552 (1893).
[3]) J. Petraczek, B. 15, 2784 (1882).

Digitized by Google

bei 36—38° zu einer blauen Flüssigkeit, die bei 75° farblos wird und danach starke Hydroxamsäurereaktion zeigt.

0,1352 g Subst.: 13,4 ccm N (20°, 767 mm). — 0,1342 g Subst.: 0,1572 g AgCl.

C_4H_8ONCl (121,53)	Ber. N 11,53	Cl 29,18
	Gef. „ 11,65	„ 28,98.

Die Verbindung löst sich in organischen Lösungsmitteln mit blauer Farbe. Die krystallisierte Substanz und das hellgrüne Öl besitzen von allen dargestellten Chlornitrosokohlenwasserstoffen den stechendsten Geruch und die stärkste Reizwirkung auf die Augen.

6. Isovaleraldoxim und Nitrosylchlorid.

Wurde eine gut gekühlte ätherische Lösung des Oxims[1]) mit Nitrosylchlorid umgesetzt, so trat rasch unter Stickoxydentwicklung die bekannte blaugrüne Färbung auf. Nach schnellem Abdunsten des Äthers wurde ein hellgrünes, stechend riechendes und die Augen zu Tränen reizendes Öl erhalten, das beim Erwärmen tief blau und bei schnellem Abkühlen wieder hellgrün wurde. Geht man mit der Temperatur zu hoch, so tritt eine heftige Reaktion ein; die Farbe verschwindet, und das farblose Produkt zeigt starke Hydroxamsäurereaktion. Durch Abkühlen auf — 70° konnten aus dem Öl keine Krystalle erhalten werden.

7. Oenanthaldoxim und Nitrosylchlorid.

1,1-Chlornitroso-n-heptan, $C_6H_{13}.CH.Cl.NO$.

Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf eine mit Eis–Kochsalz gekühlte ätherische Lösung des Oxims[2]) wird nach raschem Abdunsten des Äthers ein schwach grünlich gefärbtes Öl erhalten, das sich bei vorsichtigem Erwärmen tief blau färbt und bei höherem Erhitzen unter heftiger Reaktion farblos wird. Das entfärbte Öl zeigt, im Gegensatz zu dem ursprünglichen, starke Hydroxamsäurereaktion. Durch scharfes Abkühlen des öligen Reaktionsproduktes wurden nach kurzer Zeit farblose glänzende Blättchen erhalten, die, auf Ton abgepreßt und kurz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, bei 43° mit blauer Farbe schmelzen. Die Substanz erweicht bei 40° und zersetzt sich bei 75°;

[1]) J. Petraczek, B. **16**, 829 (1883).

[2]) B. Westenberger, B. **16**, 2992 (1883).

Digitized by Google

sie zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion, macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei und färbt Diphenylamin-Schwefelsäure tief blau.

0,1752 g Subst.: 12,8 ccm N (19°, 767 mm). — 0,1288 g Subst.: 0,1120 g AgCl.

$C_7H_{14}ONCl$ (163,58)	Ber. N 8,56	Cl 21,68
	Gef. „ 8,62	„ 21,51.

Das bimolekulare Chlornitrosoheptan löst sich sehr leicht in Benzol, Ligroin, Äther und Chloroform; etwas schwerer in Alkohol und Eisessig. Löst man in tief gekühlten Lösungsmitteln, so sind die Lösungen fast farblos; beim Erwärmen tritt die blaue Farbe stark hervor, geht jedoch bei sofortigem Abkühlen wieder stark zurück. Beim Stehen bei Raumtemperatur entfärben sich die blauen Lösungen je nach dem Lösungsmittel mehr oder weniger schnell und zeigen dann starke Hydroxamsäurereaktion.

In flüssiger Blausäure ist die Verbindung bei −10° wenig löslich. Sättigt man Blausäure bei 0° mit der Substanz, so entsteht eine farblose Lösung, die bei tieferer Temperatur wieder viel von dem bimolekularen Produkt ausscheidet. Bei +16° ist die Lösung schwach blau, beim Siedepunkt der Blausäure (26°) wird sie ausgesprochen blau, hellt sich aber unter Ausscheidung des bimolekularen Produktes wieder stark auf, wenn sie auf −10° abgekühlt wird. Nach längerem Sieden der Blausäure unter Rückfluß vertieft sich die Farbe weiterhin, doch tritt auch jetzt noch beim Abkühlen starke Aufhellung ein. Nach Abdestillieren der Blausäure hinterbleibt ein tiefblaues Öl, das, nach völligem Abdunsten der Blausäure, durch Kühlen mit Eis zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt, die bei 43° mit blauer Farbe schmilzt. Der Destillationsrückstand zeigt keine Hydroxamsäurereaktion. Diese Versuche zeigen, daß bei der Temperatur der siedenden Blausäure keine Umlagerung der Chlornitrosoverbindung in das Hydroxamsäurechlorid erfolgt, und lassen den Zusammenhang der blauen monomolekularen mit der farblosen bimolekularen Form deutlich erkennen.

In Benzol von +10° gelöst (schwach blau), ergab sich das Mol.-Gew. der Verbindung zu 269; ber. für die bimolekulare Form 327.

0,2903 g Subst. in 15,62 g Benzol, Δ 0,353°.

Durch kurzes Erwärmen auf 40° wurde die Lösung tief blau, hellte beim Abkühlen aber wieder auf und lieferte für das Mol.-Gewicht denselben Zwischenwert zwischen mono- und bimolekularer Form: Δ 0,348°, M. = 272.

Es bestätigen also diese Versuche die beim Chlornitrosopropan beobachtete Erscheinung, daß die Dissoziation der höheren bimolekularen Chlornitrosokohlenwasserstoffe schwerer erfolgt und reversibel ist.

Digitized by Google

Über Wanderung von Acylen bei Indazolderivaten;

von *K. v. Auwers* und *W. Demuth.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 7. Oktober 1926.)

Durch frühere Untersuchungen[1]) ist festgestellt worden, daß die Umlagerung labiler N-Acyl-indazole in ihre stabilen Isomeren mit sehr verschiedener Leichtigkeit erfolgt. Sie hängt ab erstens von der *Natur des Säurerestes* und zweitens von *Art und Stellung der Substituenten* im Benzol- und Pyrazolring. Der Einfluß des ersten Faktors war bis jetzt vornehmlich an den Acylderivaten des einfachsten Indazols studiert worden; dabei hatte sich, von unwesentlicheren Beobachtungen abgesehen, folgendes ergeben: Bei der Umsetzung von Indazol oder dessen Silbersalz mit den Chloriden *halogenierter* oder *cyanierter Fettsäuren* wurden ausschließlich *stabile* Säurederivate erhalten; die schon an sich meist geringe Beständigkeit der Acyl-indazole mit aliphatischen Säureresten wird also durch den Eintritt dieser negativen Substituenten noch weiter herabgedrückt. Umgekehrt verwandelt eine *ortho-ständige Nitrogruppe* das mäßig beständige labile Benzoyl-indazol in eine ungewöhnlich widerstandsfähige Verbindung, die sich erst bei verhältnismäßig sehr hoher Temperatur in die stabile Form umlagert. Dagegen vermindert der gleiche Substituent in *meta-Stellung* die Beständigkeit der Stammsubstanz in ebenso auffallender Weise; in *para*-Stellung endlich ist von einer Wirkung der Nitrogruppe nichts sonderliches zu merken.

Um zu prüfen, ob ein *stark negativer Substituent im Benzolkern* irgendwelchen Einfluß auf diese Verhältnisse ausübt, haben wir eine Reihe von Acylderivaten des leicht zugänglichen *6-Nitro-indazols* dargestellt und geben in der folgenden Tabelle einen Überblick über die Schmelzpunkte und den Beständigkeitsgrad der labilen Formen.

[1]) B. 53, 1188, 1211 (1920); A. 438, 1 (1924); J. pr. [2] 108, 297 (1924).

Digitized by Google

Tabelle.

	Indazylid der	stabil	labil	labile Form
1	Essigsäure	140—141°	*74—75°*	sehr unbeständig[1])
2	Monochloressigsäure	149°	—	—
3	Dichloressigsäure. .	137—138°	—	—
4	Trichloressigsäure .	101—102°	—	—
5	Benzoesäure . . .	164—165°	*133—134°*	beständig; lagert sich beim Schmelzen um[1])
6	o-Nitrobenzoesäure .	206—207°	*185—186°*	desgl.
7	m-Nitrobenzoesäure .	212—213°	—	—
8	p-Nitrobenzoesäure .	236—237°	*220°*	desgl.
9	o-Toluylsäure . . .	180°	*140—142°*	sehr beständig, lagert sich erst bei längerem Erhitzen auf 190° bis 195° um
10	m-Toluylsäure . . .	159—160°	—	—
11	p-Toluylsäure . . .	165—166°	*152°*	beständig; lagert sich beim Schmelzen um
12	Kohlensäure . . .	257—260°	?	beständig; lagert sich bei 190—200° anscheinend partiell um
13	Carbaminsäure. . .	219—220°	—	—
14	Phenylcarbaminsäure	205—207°	*147°*	beständig: hält mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad aus; wird durch 1 std. Erhitzen auf 120° umgelagert

Die vorstehenden Angaben bestätigen im großen und ganzen die bei den Säurederivaten des einfachen Indazols gemachten Beobachtungen. Wie dort, blieben auch hier alle Versuche, labile Formen von *gechlorten* Acylderivaten zu gewinnen, erfolglos. Ebenso tritt wieder scharf der Gegensatz zwischen *ortho-* und *para*-Derivaten einerseits, *meta*-Verbindungen andererseits hervor, und zwar bemerkenswerterweise sowohl bei den *Nitrobenzoyl-* wie bei den *Toluylderivaten*. In manchen Fällen schwächt die in das Indazol-

[1]) B. **53**, 1218 (1920).

Digitized by Google

molekül eingetretene Nitrogruppe die Beständigkeit der labilen Acylderivate, denn die Acetylverbindung zeichnet sich durch besondere Unbeständigkeit aus und die labilen Formen des m-Nitrobenzoyl- und des m-Toluylderivates konnten überhaupt nicht gewonnen werden; auch das labile o-Nitrobenzoylderivat weist nicht ganz die hervorragende Beständigkeit des entsprechenden Abkömmlings vom Indazol selber auf. Umgekehrt scheint nach vorläufigen Versuchen die o-Toluylverbindung des nitrierten Indazols widerstandsfähiger zu sein als die der Stammsubstanz, und ähnlich scheint es bei den Derivaten der Kohlensäure und Phenylcarbaminsäure zu stehen.

Daß die „labilen" Formen von *ortho-* und *para*-Nitrobenzoylderivaten regelmäßig recht beständige Substanzen sind, wurde weiter noch beim *4-Chlor-* und beim *7-Nitroindazol* festgestellt.

Schon früher[1]) wurde hervorgehoben, daß die *Stellung* von Substituenten im Indazolmolekül im allgemeinen einen stärkeren Einfluß auf die Beständigkeit ihrer labilen Säurederivate ausübt als ihre *Natur*. Allerdings erweisen sich in manchen Fällen die Abkömmlinge von *Methyl-* und *Chlor*indazolen beständiger als die entsprechend gebauten *Nitro*derivate, doch fragt es sich, ob dieser Unterschied allgemein besteht. Dagegen ist durch zahlreiche Beobachtungen festgestellt, daß ein und derselbe Substituent je nach seiner Stellung einen ganz verschiedenen Einfluß ausüben kann. Besonders ausgeprägt ist der Gegensatz zwischen *3- und 5-Derivaten*. In der Regel verhindert jeder beliebige Substituent in 3-Stellung die Bildung labiler Acylderivate; nur ganz ausnahmsweise ist bisher die Darstellung solcher Verbindungen gelungen.[2]) Dagegen pflegen die Acylverbindungen von Indazolen mit irgendeinem 5-Substituenten sowohl bei höherer Temperatur, wie beim Aufbewahren besonders haltbar zu sein.

In früheren Arbeiten[3]) ist mehrfach über Fälle be-

---

[1]) B. **53**, 1213f. (1920). [2]) J. pr. [2] **108**, 301, 311 (1924).
[3]) B. **55**, 1151 (1922); **59**, 540 (1926).

Digitized by Google

richtet worden, in denen ein anscheinend stabiles Indazolderivat sich plötzlich als labile Form entpuppte, die nach ihrer Umlagerung infolge von Keimwirkung entweder gar nicht oder nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln wiedergewonnen werden konnte. Ein weiteres interessantes Beispiel haben wir im *Acetyl-7-nitro-indazol* kennen gelernt. Durch Acetylierung von *7-Nitro-indazol* erhielt Noelting[1]) eine bei 131—132° schmelzende Verbindung, die außerordentlich empfindlich gegen verseifende Mittel war. Auwers und Schwegler[2]) bestätigten diese Beobachtungen, nur beobachteten sie einen Schmelzp. von 132,5—134°. Auch wir haben den Körper mehrfach durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad dargestellt; den Schmelzpunkt fanden wir gelegentlich noch etwas höher, nämlich bei 135° bis 136°. Da der Körper, wie schon seine Darstellungsweise bewies, bei höherer Temperatur beständig war und keinerlei Neigung zur Umlagerung zeigte, wurde er für die *stabile* Form des Acetylderivates gehalten. Versuche zur Gewinnung eines labilen Isomeren scheiterten. Als man jedoch neuerdings den Körper vom Schmelzp. 135° kurze Zeit in wasserfreiem Eisessig mit der äquimolekularen Menge Brom kochte, erhielt man überraschenderweise nicht das erwartete Bromderivat, sondern eine bromfreie Substanz, die mit dem Ausgangsmaterial isomer war und bei 147° bis 148° schmolz. Fügte man eine Spur dieses Körpers zu dem früheren Präparat, so schmolz dieses nicht mehr bei 135°, sondern gleichfalls bei 147°, während es zuvor auch beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt keine Veränderung gezeigt hatte. Bei dem Bromierungsversuch war also das vermutlich stabile, in Wirklichkeit aber *labile* Acetat — wahrscheinlich durch eine Spur Bromwasserstoff — in das *echte stabile* Isomere umgewandelt worden.

Die Keimwirkung des neuen Acetylderivates auf das alte ist, im Gegensatz zu den früher untersuchten Fällen, gering. Allerdings wurden bei neuen Acetylierungsversuchen mitunter direkt kleine Mengen der stabilen Form gewonnen,

---

[1]) B. **37**, 2576 (1904). [2]) B. **53**, 1225 (1920).

Digitized by Google

aber andererseits gelang es auch ohne Schwierigkeit, das labile Isomere von neuem darzustellen. Daß Spuren der stabilen Form in unmittelbarer Berührung mit der labilen diese bei höherer Temperatur umzulagern vermögen, wurde bereits gesagt; dagegen blieben im übrigen die Präparate der alten Substanz nach wie vor unverändert und zwar jahrelang. Erst bei hoher Temperatur trat Umlagerung ein; so z. B. als das labile Acetat 2 Stunden in Nitrobenzol gekocht wurde.

Die leichte Verseifbarkeit, durch die sich die labile Verbindung auszeichnet, kehrt auch bei dem stabilen Isomeren wieder. Während alle bisher untersuchten stabilen Formen von Acyl-indazolen in wasserfreien Medien bei Zimmertemperatur von trocknem Chlorwasserstoff zum Unterschied von den labilen Isomeren nicht angegriffen werden [1]), wird das stabile Acetyl-7-nitro-indazol in Äther von Chlorwasserstoff allmählich, in Benzol sogar fast augenblicklich verseift. Auch bei den entsprechenden *Benzoyl*derivaten ist nach Versuchen von Hrn. Dr. Frese diese, sonst so zuverlässige Unterscheidungsreaktion nicht ganz sicher; immerhin geht in diesem Fall die Verseifung der stabilen Form auch in benzolischer Lösung sehr langsam vor sich, während das labile Isomere sofort gespaltet wird.

Durch verschiedene Synthesen ist in neuester Zeit erwiesen worden, daß die stabilen Acyl-indazole *1-Derivate* sind.[2]) Für die Isomeren fehlt zwar bis jetzt ein direkter Strukturbeweis, aber gegen die Auffassung dieser Körper als *2-Derivate* läßt sich kaum ein Einwand erheben; jedenfalls ist sie die auf dem Boden der Strukturchemie allein mögliche. Die Umlagerung der labilen in die stabilen Formen beruht darnach auf einer *Wanderung der Säurereste vom zweiten zum ersten Stickstoffatom*, und es liegt nahe, die großen Unterschiede in der Leichtigkeit, mit der diese Reaktion eintritt, auf die verschiedene *Haftfestigkeit* der

[1]) Vgl. A. 438, 2 (1924).

[2]) Auwers, B. 58, 2081 (1925); Meisenheimer und Senn, B. 59, 200 (1926).

Digitized by Google

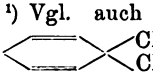
einzelnen Radikale zurückzuführen. Die Stärke dieser Bindung wird aber sowohl von der *Natur des Säurerestes,* wie von der jeweiligen *Beschaffenheit der Stickstoffatome* abhängen.

Was den ersten Punkt anlangt, so könnte man denken, daß die relative *Stärke* der einzelnen Säuren dabei vielleicht eine Rolle spielt. Vergleicht man aber die Dissoziationskonstanten der Säuren und den Beständigkeitsgrad der betreffenden labilen Acylverbindungen, so ergibt sich, daß kein Zusammenhang zwischen diesen Größen besteht. Es braucht dies hier nicht im einzelnen nachgewiesen zu werden; die Tatsache, daß m- und p-Nitrobenzoesäure unter sich und ebenso m- und p-Toluylsäure unter sich ungefähr gleich stark, ihre paarweise isomeren Indazylide jedoch in ihrer Beständigkeit sehr verschieden sind, genügt, um das Gesagte zu erweisen. Im übrigen ist das Fehlen einer Parallelität nicht im geringsten verwunderlich, da die Ionisierungstendenz einer Säure, die durch K gemessen wird, und die Valenzbeanspruchung ihres Radikals ganz verschiedene Dinge sind.

Will man die Umlagerungsfähigkeit mit der *Haftfestigkeit der Säurereste* zusammenbringen, so sollten bei einer Valenzverteilung im Sinne des Schemas A

A. N—CO—C B. N—CO—C

die betreffenden Acylderivate verhältnismäßig beständig, im Falle B aber mehr oder weniger labil sein. Versucht man diesen Gedanken durchzuführen, so ergeben sich sofort Schwierigkeiten, die vor allem darauf beruhen, daß wir über die Valenzbeanspruchung der einzelnen Elemente und Atomgruppen noch zu wenig Sicheres wissen. Beispielsweise hat man aus theoretischen Überlegungen und praktischen Beobachtungen mitunter geschlossen, daß Halogene von der Valenz eines Kohlenstoffatoms weniger für sich in Anspruch nehmen als Wasserstoff. Darnach würden die Radikale CH_2Cl, $CHCl_2$ und CCl_3 in zunehmendem Maße Affinität übrig behalten, die sie zur Bindung an eine Carbonylgruppe verwenden können. In entsprechender Weise würde umgekehrt der für anderweitige Bindung verfügbar bleibende Affinitätsbetrag des Kohlenstoffatoms vom Carbonyl sinken, die Reste der gechlorten Essigsäuren werden daher nur lose am 2-Stickstoff haften, und daraus würde sich erklären, daß man derartige Verbindungen bis jetzt überhaupt noch nicht gefaßt hat. Dieser ganzen Überlegung wird aber der Boden entzogen durch die bekannte Tatsache, daß die Radikale CCl_3 und CBr_3 mit besonderer Leichtigkeit vom Kohlenstoff losgelöst werden[1]), denn daraus ergibt sich für die Valenzverteilung in den Molekülen der gechlorten Acetylindazole das Schema A, und ihre 2-Derivate sollten beständig sein.

[1]) Vgl. auch die Umlagerung der Substanzen vom Typus CH_2:  ; A. 352, 245 (1907).

Digitized by Google

Ebensowenig erscheint uns zur Zeit eine befriedigende Erklärung dafür möglich, daß die Acylindazole, die sich von *meta*-substituierten Benzoesäuren ableiten, in scharfem Gegensatz zu den meist verhältnismäßig sehr beständigen *ortho*- und *para*-Isomeren, äußerst labil sind. Träte die Erscheinung nur bei einer bestimmten Gruppe entweder elektronegativer oder elektropositiver Substituenten auf, so könnte man versucht sein, die modernen Hypothesen über den elektrochemischen Zustand des Benzolmoleküls zur Deutung heranzuziehen. Da aber ein positives Methyl dieselbe Wirkung ausübt wie eine negative Nitrogruppe, führen jene Erklärungsversuche zu Widersprüchen.

Klar ist, daß die Haftfestigkeit der Säurereste zum mindesten nicht allein über die Umlagerungsfähigkeit der Acylverbindungen entscheidet, denn verhältnismäßig schwer verseifbare Substanzen dieser Art können stark zur Umlagerung neigen, während andere zwar leicht verseift, aber schwer isomerisiert werden. Besonders gute Beispiele für den zweiten Fall sind die *2-Acetyl-* und *Benzoyl*-derivate des *7-Nitro*-indazols und das 2-*Benzoyl*-derivat des *5-Methyl-7-nitro-indazols.*[1]) Der Gedanke liegt nahe, daß die in *peri*-Stellung zum 1-Stickstoff befindliche Nitrogruppe den Übertritt der am 2-Stickstoff haftenden Säurereste behindert, daß also auch das *sterische* Moment bei diesen Umlagerungen eine Rolle spielt. Trifft dies zu, so sollten auch andere Substituenten an dieser Stelle eine ähnliche Wirkung ausüben, eine Frage, deren experimentelle Prüfung noch nicht abgeschlossen ist.

Als zweiter Faktor, von dem die Wanderfähigkeit abhängen könnte, war oben die *Beschaffenheit der Stickstoffatome* bezeichnet worden. Wir meinen damit deren relative Basizität, die durch Substituenten in beiden Ringen des Indazolmoleküls in mannigfacher Weise beeinflußt werden könnte. Man darf den Satz aufstellen, daß eine Wanderung von Säureresten in der Regel dann stattfindet, wenn das Radikal dabei von einem negativen oder weniger positiven Bestandteil

[1]) Auwers u. Frese, B. 59, 542 (1926).

Digitized by Google

eines Moleküls zu einem stärker positiven gelangen kann. Über Umlagerungen, bei denen ein Säurerest vom *Sauerstoff* zum *Stickstoff* übertritt, ist u. a. von dem einen von uns und seinen Mitarbeitern ein umfangreiches Material gesammelt worden.[1]) Allerdings gibt es auch Ausnahmen von jener Regel, denn in gewissen Fällen ist umgekehrt eine Wanderung des Acyls vom Stickstoff zum Sauerstoff beobachtet worden.[2])

Gut untersuchte Beispiele für Umlagerungen, bei denen ein Radikal von einem *Stickstoffatom zu einem anderen* wandert, bieten vor allem die *Kondensationsprodukte von Senfölen mit Hydrazinen.* Nach den Feststellungen von Busch[3]) und seinen Mitarbeitern spielt sich die Reaktion regelmäßig nach dem Schema

$$R.NH.NH_2 + CS:NR' = R.N.NH_2 \longrightarrow R.NH.NH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CS.NHR' \qquad\qquad\quad CS.NHR'$$

ab, wobei die zweite Phase erst bei höherer Temperatur eintritt. Jedoch kann die Umlagerung nur erfolgen, wenn R ein aromatischer Rest ist, während sie bei R = Alkyl unterbleibt. Man kann diesen Unterschied damit erklären, daß nur im ersten Fall das Radikal ursprünglich an dem weniger positiven Stickstoffatom haftet. Die Wanderungsfähigkeit kann jedoch auch dadurch bedingt sein, daß ein mit Phenyl oder einem ähnlichen Rest verbundenes Stickstoffatom weniger Affinität zur Bindung des schwefelhaltigen Radikals besitzt, dieses sich daher leichter ablösen kann. Auf Unterschieden in der Haftfestigkeit von $-C\lessdot^{S}_{NHR}$ und $-C\lessdot^{SCH_3}_{NR}$ wird es auch beruhen, daß bei den Äthern dieser Thiosemicarbazide nach den bisherigen Beobachtungen eine Umlagerung nicht stattfindet; es ist daher nicht erforderlich, bei der Isomerisierung der freien

[1]) Vgl. z. B. A. **332**, 159 (1904); **359**, 336 (1908); **360**, 1 (1908); **364**, 147 (1909).

[2]) Vgl. z. B. Auwers, Hilliger u. Wulf, A. **429**, 190 (1922).

[3]) B. **34**, 320 (1901); **36**, 1357 (1903); **37**, 2318, 2333 (1904); **42**, 4602 (1909).

Digitized by Google

Thiosemicarbazide eine intermediäre Abspaltung von Senföl anzunehmen.[1])

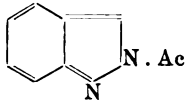
Daß hier die Haftfestigkeit eine große Rolle spielt, geht auch daraus hervor, daß die entsprechend gebauten *Semicarbazid-derivate* (C) viel schwerer, und Verbindungen wie das *as. Acetyl-phenylhydrazin* (D) überhaupt nicht umgelagert werden können.

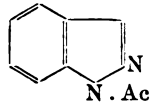
C. $C_6H_5 . \dot{N} . NH_2$, $CO . NH . C_6H_3$ D. $C_6H_5 . \dot{N} . NH_2$. $CO . CH_3$

Bemerkenswert ist auch, daß *Phenylisocyanat* im Gegensatz zum Phenylsenföl an das β-Stickstoffatom tritt unter Bildung des sym. Diphenyl-semicarbazids $C_6H_5.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$. Das isomere α-Derivat konnte auf direktem Wege nicht gewonnen werden. Es entspricht dies der Beobachtung, daß die Indazole mit gewissen Säurechloriden bisher ausschließlich 1-Derivate lieferten.

Während man bei jenen Thiosemicarbaziden die Anziehungskraft des positiveren Stickstoffatoms und die geringere Bindekraft des anderen Stickstoffatoms als die Ursache der Umlagerungen ansehen kann, liegen die Verhältnisse bei den Acyl-indazolen anders. Allerdings lassen sich — hier nicht im einzelnen aufzuzählende — Gründe dafür anführen, daß auch bei diesen Verbindungen das Stickstoffatom, an das die Säurereste wandern, das positivere ist, und dasjenige, an das sie zunächst gebunden waren, weniger Affinität für sie übrig hat, aber das Hauptmotiv für die Umlagerung der Acyl-indazole liegt, wie schon früher[2]) bemerkt wurde, doch vermutlich darin, daß das „naphtoide" Ringsystem E in die „benzoide" Form F überzugehen bestrebt ist.

Daß E ein weniger gesättigtes und darum labileres Gebilde darstellt, läßt sich nicht nur aus Analogien schließen,

E. 

F. 

[1]) Vgl. B. 34, 327 (1901).

[2]) B. 58, 2084 (1925).

Digitized by Google

sondern wird durch das spektrochemische Verhalten der Verbindungen beider Typen bewiesen.[1])

Die anderen besprochenen Momente spielen also nur insoweit eine Rolle, als sie diese Tendenz zur Umlagerung zu stärken oder zu hemmen vermögen. Hier ist jedoch, wie aus den oben gegebenen Darlegungen hervorgeht, eine Gesetzmäßigkeit noch nicht zu entdecken, vielmehr hat es den Anschein, als ob eine ganze Reihe von Faktoren in Betracht kommt, die bis jetzt nur zum Teil erkannt sind. Die größte Schwierigkeit bietet hierbei die merkwürdige „Keimwirkung", denn es ist vorläufig nicht zu verstehen, daß in den Molekülen gewisser Verbindungen, die anscheinend durchaus beständig sind und eine mehr oder weniger gewaltsame Behandlung aushalten, die Wanderung von Säureresten durch unwägbare Spuren der isomeren Acylderivate ausgelöst wird.

Über die sonstigen Ergebnisse unserer Untersuchung sei hier noch folgendes kurz bemerkt:

1. Während im allgemeinen Indazole mit größter Leichtigkeit *Halogen* in beiden Ringsystemen aufnehmen, treten bei Anwesenheit einer Nitrogruppe im Benzolkern, wenn man ohne Überträger arbeitet, Chlor und Brom nur in die 3-Stellung des Pyrazolringes. Beispielsweise bleiben nitrierte 3-Bromindazole auch bei andauerndem Kochen mit überschüssigem Brom in Eisessig unverändert. Ob sich die Nitrogruppe in 4-, 5-, 6- oder 7-Stellung befindet, ist dabei gleichgültig. Da sich Nitroaniline von passender Struktur ohne Schwierigkeit halogenieren lassen, ist die Indifferenz jener Nitroindazole auffallend; namentlich beim 5- und beim 7-Nitroindazol durfte man eine Bromierung des Benzolkerns erwarten, da bei diesen Substanzen die orientierenden Einflüsse der Imido- und der Nitrogruppe zusammenwirken können.

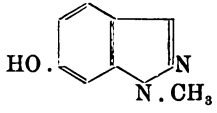
2. Das freie *6-Nitroindazol* und sein *1-Methylderivat* lassen sich durch Schwefelnatrium leicht und glatt zu den entsprechenden Aminen reduzieren. Merkwürdigerweise versagt die Methode beim *2-Methylderivat*, denn wir erhielten bei mehrfachen Versuchen eine andere Art

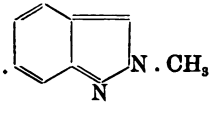
[1]) A. **437**, 74 (1924); B. **58**, 2084 (1925).

Digitized by Google

von Base, die in Wasser leicht löslich ist und ein schwer lösliches salzsaures Salz bildet. Die bisherigen Analysen genügten nicht zur Aufstellung einer bestimmten Formel; auf die nähere Untersuchung des Körpers wurde vorläufig verzichtet.

Das unerwartete Verhalten jenes Methylderivates hinderte uns an einer geplanten vergleichenden Untersuchung der beiden Oxy-indazole G und H.

G. 

H. 

Zincke und Fries haben bekanntlich eine Reihe bicyclischer Substanzen auf ihre Verwandtschaft mit dem Naphtalin hin untersucht, wobei Fries und Roth[1]) sich auch mit dem *6-Oxy-indazol* beschäftigten. Da in jenen Methylverbindungen die beiden Zustände des Indazolringsystems festgelegt sind, läßt sich vermuten, daß ihre Analogie mit dem β-Naphtol verschieden stark ausgeprägt sein wird. Leider war es nicht möglich, die zur Durchführung systematischer Versuche erforderlichen Substanzmengen zu beschaffen, zumal auch die Ausbeuten bei der Umwandlung von Amino- in Oxy-indazole in der Regel nur mäßig sind.

3. *Methylierungsversuche* in größerem Maßstab mit *6-Nitroindazol* zeigten, daß, entgegen früheren Angaben, bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz des Indazols das 1- und 2-Derivat nebeneinander entstehen, wie dies allgemein auch bei der Alkylierung mit Alkylhalogeniden und Alkali der Fall ist.

4. Der Zerfall von *N-Carbonsäureestern* des 6-Nitroindazols in Kohlendioxyd und N-Alkylnitroindazole erfolgt schwieriger und unvollkommener als bei den Derivaten des einfachen Indazols.

5. Bei der Acetylierung einiger komplizierter Indazolderivate, wie Benzylidenamino-indazole und Oxybenzolazoindazole, wurden nur die beständigen Formen erhalten, jedoch kann auf Grund der wenigen angestellten Versuche die Möglichkeit der Bildung labiler Formen nicht für ausgeschlossen erklärt werden.

6. Versuche, Sulfosäuren des o-Toluidins durch Diazotierung in Eisessig in *Indazolsulfosäuren* zu verwandeln, hatten keinen Erfolg. Ebensowenig glückte es, von der Nitrosoverbindung der o-Benzoyl-

[1]) A. **404**, 81 (1914).

Digitized by Google

amino-p-toluylsäure, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{N}H.CO.C_6H_5)\overset{4}{C}O_2H$, aus zu der entsprechenden *Carbonsäure des Indazols* zu gelangen, denn das Nitrosoderivat war so unbeständig, daß bei allen Umwandlungsversuchen die Benzoylverbindung der Amino-toluylsäure zurückgebildet wurde. Diese Substanz krystallisiert aus Alkohol in flachen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 274—275° und ist in Alkohol mäßig, in Aceton leicht löslich.

0,1340 g Subst.: 0,3460 g CO_2, 0,0609 g H_2O.

$C_{15}H_{13}O_3N$	Ber. C 70,6	H 5,1
	Gef. „ 70,4	„ 5,1.

Experimenteller Teil.[1])

1. Derivate des 4-Chlorindazols.

Als Ausgangsmaterial diente *vic. m-Chlor-o-toluidin* (6-Chlor-2-amino-1-methylbenzol), das unter 13 mm Druck bei 121° siedete. Zur Umwandlung in ihr *Benzoylderivat* verteilte man 100 g der Base in 1 Liter n-Natronlauge und ließ an der Turbine im Laufe von 6 Stdn. 150 g Benzoylchlorid zutropfen. Das Reaktionsprodukt krystallisierte man nach dem Trocknen auf dem Wasserbad aus Xylol um. Ausbeute: 145 g = 83 Proc. d. Th. Glänzende, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 169—170°; Cohn[2]): 170—171°; Noelting[3]): 173°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, mäßig in Eisessig und Benzol.

4-Chlorindazol. Bei der Darstellung des Chlorindazols aus der Benzoylverbindung hielt man sich im wesentlichen an das von P. Jacobson und Huber ausgearbeitete Verfahren zur Synthese von Indazolen.[4]) Ein Versuch, die einfachere, bei der Herstellung von Nitroindazolen bewährte Methode von Witt, Noelting und Grandmougin[5]) für die Bereitung des chlorierten Indazols zu verwerten, lieferte diese Substanz nur in sehr geringer Menge.

Das *4-Chlorindazol* krystallisiert aus Toluol in langen, schneeweißen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 156°. In den meisten organischen Mitteln mehr oder weniger leicht löslich, desgleichen in heißem Wasser; schwer in kalten verdünnten Mineralsäuren.

[1]) Verschiedene Ausgangsmaterialen wurden uns von dem *Werk Elberfeld* der *I. G. Farbenindustrie* zur Verfügung gestellt, wofür wir unseren verbindlichsten Dank sagen.

[2]) M. 22, 484 (1901). [3]) B. 37, 1019 (1904).

[4]) B. 41, 667 (1908). [5]) B. 37, 2556 (1904).

Digitized by Google

0,1347 g Subst.: 0,2717 g CO_2, 0,0392 g H_2O.

$C_7H_5N_2Cl$	Ber. C 55,1	H 3,3
	Gef. „ 55,0	„ 3,3.

1-Acetyl-4-chlorindazol. Aus dem Indazol und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Glänzende, flache, lange Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 66,5—67,5°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0914 g Subst.: 11,7 ccm N (15°, 742 mm).

$C_9H_7ON_2Cl$	Ber. N 14,4	Gef. N 14,6.

2-Acetyl-4-chlor-indazol. Aus dem Silbersalz und Acetylchlorid in ätherischer Aufschlämmung bei −10°. Feine Nadeln aus Äther. Schmilzt bei 93—94° und lagert sich dabei in das 1-Derivat um. Im allgemeinen leicht löslich.

1-[o-Nitrobenzoyl]-4-chlor-indazol. Man schmilzt Chlor-indazol und o-Nitrobenzoylchlorid im Kölbchen zusammen, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht und krystallisiert die bräunliche Masse aus Toluol unter Zusatz von Tierkohle um. Kleine, gelblich-weiße Nadeln vom Schmelzp. 174°. Kaum löslich in Alkohol, mäßig in Aceton und Benzol.

0,0876 g Subst.: 10,8 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{14}H_8O_3N_3Cl$	Ber. N 13,9	Gef. N 14,1.

2-[o-Nitrobenzoyl]-4-chlor-indazol. Wurde wie das 2-Acetylderivat dargestellt. Kleine, grünlich gefärbte Nadeln aus Aceton. Geht bei seinem Schmelzpunkt, 192—194°, in das stabile Isomere über.

1-[p-Nitrobenzoyl]-4-chlor-indazol. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten. Gelblich-weiße Nadeln aus Toluol. Schmelzp. 181° bis 182°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in warmem Äther, mäßig in Benzol, leicht in Aceton.

0,0538 g Subst.: 6,7 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{14}H_8O_3N_3Cl$	Ber. N 13,9	Gef. N 14,1.

2-[p-Nitrobenzoyl]-4-chlor-indazol. Wurde wie das *ortho*-Derivat gewonnen. Kleine, grünliche Nadeln, die bei 154° schmelzen, wenn die Probe in ein vorgewärmtes Bad gebracht wird; dabei Umlagerung in die stabile Form. So gut wie unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Aceton.

2. Derivate des 4-Nitro-indazols.

3-Chlor-4-nitro-indazol. Wurde durch Einleiten von überschüssigem Chlor in die Lösung des Nitro-indazols in heißem Eisessig erhalten. Schöne, gelbe, seideglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 215°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0,0944 g Subst.: 4,72 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_7H_4O_2N_3Cl$	Ber. Cl 18,0	Gef. Cl 17,7.

Digitized by Google

3-Brom-4-nitro-indazol. Analog dem Chlorderivat gewonnen. Kleine, gelbe, büschelförmig verwachsene Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. 220—221°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

0,1590 g Subst.: 6,55 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_7H_4O_2N_3Br$ Ber. Br 33,0 Gef. Br 32,9.

3. Derivate des 5-Nitro-indazols.

3-Chlor-5-nitro-indazol. Dargestellt wie das 4-Nitroderivat. Auch nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol schmolz die Substanz unscharf bei 209—215°. Winzige Kryställchen.

0,0865 g Subst.: 4,3 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_7H_4O_2N_3Cl$ Ber. Cl 18,0 Gef. Cl 17,6.

3-Brom-5-nitro-indazol. Wie das 4-Derivat gewonnen. Kleine, gelbe Nadeln aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp. 223—224°.

0,1216 g Subst.: 5,0 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_7H_4O_2N_3Br$ Ber. Br 33,0 Gef. Br 32,9.

4. Derivate des 6-Nitro-indazols.

Die Darstellung dieses Nitro-indazols wurde in Anlehnung an die von Auwers und Schwegler[1]) gegebene Vorschrift in großem Maßstab durchgeführt. Aus 4 Portionen zu je 750 g technischem = 739 g reinem m-Nitro-o-toluidin gewann man im ganzen 2645 g reines 6-Nitro-indazol, was einer Ausbeute von 83,4 Proc. d. Th. entspricht. Erwähnt sei, daß sich dieses Nitro-indazol in 2 n-Natronlauge auch in der Wärme verhältnismäßig schwer löst, denn 1 Tl. wird erst von etwa 20 Tln. Lauge völlig aufgenommen. Dagegen löst sich 7-Nitro-indazol leicht in der Lauge.

1- und 2-Methyl-6-nitro-indazol. Bei früheren, mit kleinen Mengen ausgeführten Methylierungsversuchen[2]) haben verschiedene Forscher nur das bei 159° schmelzende 2-Methylderivat in reinem Zustand erhalten; insbesondere schien diese Verbindung ausschließlich zu entstehen, wenn man das Nitro-indazol in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat

[1]) B. **53**, 1217 (1920).

[2]) B. **23**, 3638 (1890); **37**, 2578 (1904); **53**, 1219 (1920).

Digitized by Google

behandelte. Tatsächlich bilden sich aber auch bei dieser Arbeitsweise das 1- und 2-Isomere nebeneinander, wie folgender Versuch zeigt:

160 g 6-Nitro-indazol löste man unter Erwärmen auf dem Wasserbad in einer Lösung von 80 g Ätznatron in etwa 3 Liter Wasser auf und fügte unter Umrühren 200 g Dimethylsulfat zu. Es schieden sich sofort schmutzigbraune Nadeln und etwas Öl ab, das beim Reiben rasch erstarrte. Als man das getrocknete Rohprodukt — 175 g — mit 1 Liter Benzol unter Rückfluß kochte, ging bis auf geringe Mengen eines dunkel gefärbten Nebenproduktes alles in Lösung. Man schüttelte die heiße Flüssigkeit mit Tierkohle, filtrierte und ließ über Nacht stehen. Die ausgeschiedenen gelben Nadeln schmolzen nach 1 maligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 159°, waren also reines *2-Methylderivat.* Die Ausbeute betrug 75 g = 43 Proc. d. Th. Diese Substanz löst sich in heißem Benzol etwa im Verhältnis 1 : 10.

Das Filtrat wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand gleichfalls aus Wasser — unter Zusatz von Tierkohle — umkrystallisiert. So erhielt man ein Präparat, das bei 116—118° schmolz und diesen Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder verdünntem Alkohol oder Schwerbenzin nicht mehr änderte. Ausbeute: 70 g = 40 Proc. d. Th. Dieses *1-Methylderivat* löst sich in heißem Benzol etwa im Verhältnis 1 : 1. Für ein nicht ganz reines Präparat war früher der Schmelzp. 107—109° gefunden worden.

Zur Darstellung eines *Jodmethylates* erhitzte man 2 g 2-Methylderivat und 5 g Jodmethyl mit etwas Methylalkohol 15 Stunden im Rohr auf 100°. Das Rohprodukt wurde in wenig Wasser aufgenommen, wobei etwas Ausgangsmaterial ungelöst blieb; aus dem Filtrat schieden sich beim Einengen 1—2 cm lange, flache, bräunlich gefärbte Spieße des *1,2-Dimethyl-6-nitro-indazolium-jodids* ab, die man zur völligen Reinigung noch längere Zeit mit absolutem Alkohol auskochte. Derbe, rötliche Krystalle vom Schmelzp. 216—217°. Ausbeute: 92 Proc. d. Th.

Als man 2 g des Salzes 5 Minuten auf 215—220° erhitzte, zerfiel es vollkommen in Jodmethyl und reines 1-Methyl-6-nitro-indazol.

3-Chlor-6-nitro-indazol. Der Körper wurde anfangs durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf das Nitro-indazol, das in Natronlauge aufgeschlämmt war, gewonnen. Weit rascher und bequemer erhält man die Verbindung, wenn man in die heiße Lösung des Indazols in Eisessig Chlor einleitet. Das Chlorderivat scheidet sich quantitativ aus und kann durch Umkrystallisieren aus 50-proc. Essigsäure leicht gereinigt werden. Kleine, gelblich-weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 200°. Leicht löslich in Methylalkohol, mäßig in Äther und Benzol.

0,0924 g Subst.: 4,7 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_7H_4O_2N_3Cl$ Br Cl 18,0 Gef. Cl 18,0.

Digitized by Google

3-Brom-6-nitro-indazol. Wurde durch Natriumhypobromit in Gegenwart von Natronlauge und aus dem in Eisessig aufgeschlämmten Silbersalz durch Brom dargestellt. Einfacher ist die direkte Bromierung in Eisessig. Gelblich-weiße Nadeln und Blättchen aus Eisessig. Schmelzp. 228—230°. Leicht löslich in heißem Toluol, mäßig in Methylalkohol und Eisessig.

0,2128 g Subst.: 8,8 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_7H_4O_2N_3Br$ Ber. Br 33,0 Gef. Br 33,1.

Auch bei andauernder Behandlung mit überschüssigem Brom in Eisessig blieb der Körper unverändert.

3-Jod-6-nitro-indazol. Zu einer Lösung von 1,6 g Nitro-indazol in 100 ccm 2 n-Natronlauge gab man in kleinen Anteilen 2,5 g Jod. Nach ungefähr 3 tägigem Schütteln säuerte man die Flüssigkeit unter Kühlung mit Essigsäure schwach an und krystallisierte den amorphen weißen Niederschlag aus verdünnter Essigsäure um. Winzige, gelbliche Nädelchen vom Schmelzp. 259—261°. Löslichkeit ähnlich wie die des Bromderivates.

0,1107 g Subst.: 0,0902 g AgJ.

$C_7H_4O_2N_3J$ Ber. J 43,9 Gef. J 44,0.

6-Nitro-indazol-1-carbonsäure-methylester. 6 g Nitro-indazol und 9,5 g Chlorameisensäuremethylester kochte man 3 Stdn., verjagte den überschüssigen Ester und krystallisierte den Rückstand aus viel Methylalkohol um. Kleine, gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 169°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

0,1192 g Subst.: 19,7 ccm N (19°, 754 mm).

$C_9H_7O_4N_3$ Ber. N 19,0 Gef. N 18,8.

Kocht man den Körper 5 Minuten mit absolutem Alkohol, so wird er fast quantitativ in den entsprechenden *Äthylester* verwandelt.

6-Nitro-indazol-1-carbonsäure-äthylester. Wurde analog dem Methylester dargestellt. Feine, gelbliche Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 147—148°. Schwer löslich in Methylalkohol, mäßig in heißem Äthylalkohol und Benzol.

0,1009 g Subst.: 16,0 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{10}H_9O_4N_3$ Ber. N 17,9 Gef. N 18,0.

Als der Körper längere Zeit im Vakuum auf etwa 190° erhitzt wurde, spaltete er zwar etwas Kohlendioxyd ab, blieb jedoch zum größten Teil unverändert. Wurde auf 210—215° erhitzt, so war nach 3 Stunden die Entwicklung von Kohlendioxyd beendet; der Rückstand

Digitized by Google

im Destillierkolben bestand aus 6-Nitro-indazol und einem alkaliunlöslichen Körper, der nach 2 maligem Umkrystallisieren aus stark verdünntem Methylalkohol bei 61—62° schmolz. Ob in ihm ein N-Äthylnitro-indazol oder ein Gemisch der beiden Äthylderivate vorlag, ließ sich wegen der geringen Substanzmenge nicht feststellen.

Ein anderes Produkt, daß der Analyse und seinen Eigenschaften nach vermutlich ein *N-Äthyl-6-nitro-indazol* war, erhielt man, als der Carbonsäureäthylester mit der 3 fachen Menge Jodmethyl 10 Stunden im Rohr auf 135—140° und dann noch 20 Minuten auf 175° erhitzt worden war. Die von anhaftender Mutterlauge befreiten Krystalle wurden aus verdünnten Alkohol umkrystallisiert. Lange, farblose Nadeln; löslich in Alkohol, Äther, Benzol und konz. Salzsäure, unlöslich in Laugen. Schmelzp. 91—93°.

0,1289 g Subst.: 25,2 ccm N (20°, 748 mm).

$C_9H_9O_2N_3$ Ber. N 22,0 Gef. N 21,9.

1-Acetyl-3-brom-6-nitro-indazol. Aus dem Indazol und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Derbe, fast farblose Nadeln aus Aceton. Schmelzp. 168°. Sehr schwer löslich in heißem Methylalkohol, leichter in Äther.

0,1681 g Subst.: 5,9 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_6O_3N_3Br$ Ber. Br 28,1 Gef. Br 28,1.

Acetylchlorid wirkte bei −10° auf eine ätherische Lösung des Bromnitro-indazols nicht ein. Ebensowenig konnte das 2-Acetylderivat durch Schütteln einer ätherischen Aufschlämmung des Silbersalzes mit Acetylchlorid gewonnen werden, vielmehr blieb nach dem Verdunsten des Filtrates vom gebildeten Chlorsilber nichts anderes als das freie Bromnitro-indazol zurück.

1-Chloracetyl-6-nitro-indazol. Man erwärmte 5 g des Indazols und 7 g Chloracetylchlorid unter ständigem Rühren auf dem Wasserbad, verrieb die nach etwa 10 Minuten erstarrte Masse mit Methylalkohol und krystallisierte den Rückstand aus Benzol um. Kleine, gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 149°. Kaum löslich in kaltem Methylalkohol, leicht in heißem Benzol.

0,1389 g Subst.: 21,4 ccm N (20°, 746 mm).

$C_9H_6O_3N_3Cl$ Ber. N 17,5 Gef. N 17,2.

Bei −10° in Äther und ebenso in Pyridin entstand die gleiche Substanz.

1-Dichloracetyl-6-nitro-indazol. Man erhitzte das Gemisch der Komponenten bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung, destillierte das überschüssige Dichloracetylchlorid ab und krystallisierte den Rückstand aus einem Gemisch von 3 Tln. Benzol und 1 Tl. Petroläther um. Winzige, weiße Kryställchen vom Schmelzp. 137—138°. Leicht löslich in Aceton und Benzol.

Digitized by Google

0,3073 g Subst.: 42,0 ccm N (19,5°, 746 mm).

$C_9H_5O_3N_3Cl_2$ Ber. N 15,3 Gef. N 15,3.

Aus dem Silbersalz wurde gleichfalls das 1-Derivat erhalten; ein Versuch nach der Pyridinmethode lieferte das freie Indazol zurück.

1-Trichloracetyl-6-nitro-indazol. 1 g Nitro-indazol und 1,2 g Trichloracetylchlorid erhitzte man längere Zeit im Vakuum zum Schmelzen, wobei das überschüssige Chlorid allmählich in die Vorlage überging. Der zähe, braune Rückstand verwandelte sich beim Reiben in ein gelblich-graues Pulver, das von trockenem Benzol leicht aufgenommen und aus dieser Lösung durch Petroläther ausgespritzt wurde. Kleine, gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 101—102°. Leicht verseifbar.

0,1473 g Subst.: 18,05 ccm N (21°, 742 mm).

$C_9H_4O_3N_3Cl_3$ Ber. N 13,6 Gef. N 13,5.

Erhitzte man das Indazol mit dem Chlorid im offenen Gefäß, so erhielt man es unverändert zurück, vermutlich weil angezogenes Wasser verseifend wirkte. Versuche zur Darstellung des 2-Isomeren waren erfolglos.

1-[o-Nitrobenzoyl]-6-nitro-indazol. Aus dem Indazol und dem Chlorid bei 180—185°. Das Rohprodukt wurde mit Aceton verrieben und aus viel Toluol umkrystallisiert. Winzige, gelblich-weiße Kryställchen vom Schmelzp. 206—207°. Im allgemeinen schwer löslich.

0,0958 g Subst.: 15,4 ccm N (16°, 743 mm).

$C_{14}H_8O_5N_4$ Ber. N 18,0 Gef. N 18,2.

2-[o-Nitrobenzoyl]-6-nitro-indazol. 1,2 g o-Nitrobenzoylchlorid in Aceton ließ man zu einer Lösung der 2 fach molekularen Menge (2,2 g) Nitro-indazol im gleichen Mittel tropfen, schüttelte 2 Stunden, verdunstete im trocknen Luftstrom, verrieb den Rückstand mit eiskaltem Methylalkohol und Aceton und krystallisierte die Substanz aus viel Aceton um. Kleine, grünliche Kryställchen. Schmilzt im vorgewärmten Bad bei 185—186°, erstarrt darauf und schmilzt zum zweiten Mal bei 206—207°.

Läßt man das Rohprodukt, das ein Gemisch von 1- und 2-Derivat ist, einige Tage an der Luft stehen, so gewinnt man aus ihm nur noch das stabile Isomere vom höheren Schmelzpunkt, während sich aus dem frischen Produkt die schwerer lösliche labile Verbindung durch Umkrystallisieren ohne Schwierigkeit rein erhalten läßt.

1-[m-Nitrobenzoyl]-6-nitro-indazol. Dargestellt wie das *ortho*-Derivat. Kleine, gelblich-weiße Krystalle aus Toluol. Schmelzp. 212 bis 213°. Schwer löslich.

0,1027 g Subst.: 16,5 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{14}H_8O_5N_4$ Ber. N 18,0 Gef. N 18,2.

Bei allen Versuchen, das labile 2-Isomere zu gewinnen, wurde stets das stabile 1-Derivat erhalten.

Digitized by Google

1-[pNitrobenzoyl]-6-nitro-indazol. Wie die Isomeren gewonnen. Das Rohprodukt war nach dem Verreiben mit warmem Aceton und Äther rein. Kleine, weiße, büschelförmig verwachsene Nädelchen aus Nitrobenzol. Schmelzp. 236—237°. Schwer löslich.

0,1324 g Subst.: 20,9 ccm N (16°, 743 mm).

$C_{14}H_8O_5N_4$ Ber. N 18,0 Gef. N 17,9.

2-[p-Nitrobenzoyl]-6-nitro-indazol Arbeitete man wie bei der Darstellung des labilen *ortho*-Derivates, so erhielt man das eben beschriebene 1-Isomere. Als man aber das Silbersalz des Nitro-indazols in Aceton aufschlämmte und mit p-Nitrobenzoylchlorid in der Kälte schüttelte, erhielt man ein Gemisch von Chlorsilber und dem 2-Derivat. Zur Entfernung des Chlorsilbers schüttelte man längere Zeit mit eiskaltem konz. Ammoniak und krystallisierte den Rückstand aus viel Aceton um. Lange, weiße Nadeln, die sich zusammenballen. Schmilzt im vorgewärmten Bad bei 220° und geht dabei in das stabile Isomere über.

1-[o-Toluyl]-6-nitro-indazol. Durch Zusammenschmelzen des Indazols mit dem Chlorid der Säure. Sternförmig angeordnete, kleine, seidenglänzende, gelblich-weiße Nadeln aus Aceton. Schmelzp. 188°. Mäßig löslich in Aceton.

0,1325 g Subst.: 17,8 ccm N (18,5°, 742 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N_3$ Ber. N 14,9 Gef. N 15,0.

2-[o-Toluyl]-6-nitro-indazol. Die Umsetzung zwischen dem Säurechlorid und dem Nitro-indazol in Aceton bei −10° führte zu einem Gemisch der beiden Toluylderivate. Bei einem zweiten Versuch schüttelte man 1 g in Aceton aufgeschlämmtes Silbersalz mit 0,5 g frisch über Dimethylanilin destilliertem o-Toluylsäurechlorid 24 Stdn. bei niedriger Temperatur, versetzte zur Ausflockung des entstandenen kolloidalen Chlorsilbers mit Fullererde, dunstete das Filtrat ein und wusch den Rückstand mit kaltem Methylalkohol. Das so gewonnene *2-Derivat* schmolz bei 140—142° und lagerte sich erst bei längerem Erhitzen auf 190—195° in die bei 188° schmelzende stabile 1-Form um. Sehr schwer löslich in Methylalkohol, leichter in Aceton.

1-[m-Toluyl]-6-nitro-indazol. Wie das *ortho*-Derivat gewonnen. Aus Aceton 1 ccm lange, seidenglänzende, gelblich-weiße Nadeln vom Schmelzp. 159—160°. In Aceton leichter löslich als die *ortho*- und die *para*-Verbindung.

0,1046 g Subst.: 14,0 ccm N (19,5°, 746 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N_3$ Ber. N 14,9 Gef. N 15,0.

Bei Versuchen zur Darstellung des 2-Isomeren erhielt man regelmäßig das 1-Derivat.

1-[p-Toluyl]-6-nitro-indazol. Wie das *ortho*-Derivat bereitet. Sternförmig verwachsene, glitzernde Nadeln vom Schmelzp. 165—166°. Schwer löslich in Methylalkohol, leichter in Aceton.

Digitized by Google

0,1432 g Subst.: 19,1 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N_3$ Ber. N 14,9 Gef. N 15,0.

2-[p-Toluyl]-6-nitro-indazol. Wurde wie die *ortho*-Verbindung aus dem Silbersalz erhalten. Als wahrscheinlicher Schmelzpunkt wurde 152° festgestellt. Lagert sich bei höherer Temperatur in die stabile Form um.

6-Nitro-indazol-1-carbonsäurechlorid. In eine auf −10° abgekühlte Lösung des Nitro-indazols in völlig reinem Aceton leitet man Phosgen. Es fällt das salzsaure Salz des Indazols aus, das jedoch allmählich wieder in Lösung geht. Beim Eindunsten der Lösung scheidet sich das Chlorid in langen, farblosen Nadeln ab, die sich mit einiger Vorsicht aus wenig Aceton umkrystallisieren lassen. Schmelzp. 140—141°. Schwer löslich in warmem Äther und Petroläther, leicht in Aceton.

0,0948 g Subst.: 15,5 ccm N (19°, 746 mm).

$C_8H_4O_3N_3Cl$ Ber. N 18,6 Gef. N 18,4.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird das Chlorid durch Methyl- oder Äthylalkohol in die 1-Carbonsäureester des Nitro-indazols verwandelt; beim Kochen geht diese Umsetzung sehr rasch vor sich.

6, 6'-Dinitro-kohlensäure-1,1'-di-indazylid. Entsteht glatt durch Abspaltung von Phosgen aus dem Chlorid, wenn dieses über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird; desgleichen, wenn eine Lösung des Chlorids in Aceton einige Zeit im Sieden erhalten wird. Auch beim Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Chlorid und Nitro-indazol erhält man den Körper. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 257—260°. Sehr schwer löslich in Aceton, in den meisten gebräuchlichen Mitteln unlöslich.

0,1106 g Subst.: 23,7 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{15}H_8O_5N_6$ Ber. N 23,9 Gef. N 24,0.

Bei der Umsetzung des Silbersalzes vom Nitro-indazol mit Phosgen bildete sich gleichfalls das 1,1'-Di-indazylid. Anders verlief dagegen die Reaktion, als man zu einer Lösung von 1 g des Indazols in Aceton bei −10° die acetonische Lösung von 0,7 g Nitro-indazol-carbonsäurechlorid zutropfen ließ und das Gemisch dann noch 30 Minuten bei jener Temperatur schüttelte. Es schied sich ein Brei feiner, gelber Nadeln aus, die abfiltriert und mehrfach mit eiskaltem Methylalkohol und Aceton gewaschen wurden. Dieses Produkt sinterte beim Eintauchen in ein Bad von 190—200° plötzlich zu einer weichen Masse zusammen, erstarrte aber sofort wieder und schmolz dann unscharf zwischen 215—220°. Es war also anscheinend eine labile Modifikation, ein 1,2'-Di-indazylid, entstanden, das sich bereits beim Schmelzen z. T. umlagerte.

6-Nitro-indazol-1-carbonsäureamid. Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine acetonische Lösung des Chlorids fiel das Amid als feiner, weißer Niederschlag aus. Man wusch ihn mit Wasser aus und

Digitized by Google

krystallisierte ihn aus Eisessig um. Feine, gelblich-weiße Nadeln vom Schmelzp. 219—220°. Im allgemeinen wenig löslich.

0,1184 g Subst.: 28,5 ccm N (19°, 748 mm).

$C_8H_6O_3N_4$ Ber. N 27,2 Gef. N 27,1.

6-Nitro-indazol-1-carbonsäure-anilid. Beim Vermischen acetonischer Lösungen von Chlorid und Anilin entstand sofort ein Niederschlag von zarten, gelblich-weißen Nadeln. Schmelzp. 205—207°. Sehr schwer löslich in Aceton.

0,1206 g Subst.: 21,2 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{14}H_{10}O_3N_4$ Ber. N 19,9 Gef. N 19,7.

6-Nitro-indazol-2-carbonsäure-anilid. Äquimolekulare Mengen von Nitro-indazol und Phenylisocyanat in Aceton wurden bei −10° zusammengebracht. Nach 2 Minuten schied sich ein Brei von Krystallen aus, die abfiltriert und gewaschen wurden. Die dünnen, seidenglänzenden Nadeln schmolzen beim Eintauchen in ein Bad von 147° vollständig zu einer glasigen Masse zusammen, die sofort wieder erstarrte und nun den Schmelzpunkt des 1, 1'-Derivates, 205—207°, besaß. Bei mehrtägigem Erhitzen auf dem Wasserbad erlitt die labile Form keine Veränderung, dagegen lagerte sie sich um, wenn sie 1 Stunde auf ungefähr 120° erhitzt wurde.

5. Derivate des 7-Nitro-indazols.[1])

3-Brom-7-nitro-indazol. Aus dem Nitro-indazol durch Bromlauge oder durch Bromierung in Eisessig. Verfilzte, gelbe Nädelchen aus starker Essigsäure. Schmelzp. 177° bis 178°. Wird von überschüssigem, heißem Brom in Eisessig nicht verändert.

0,1229 g Subst.: 5,1 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_7H_4O_2N_3Br$ Ber. Br 33,0 Gef. Br 33,2.

2-Acetyl-7-nitro-indazol. Dieser bereits bekannte Körper wird am sichersten erhalten, wenn man nach der von Auwers und Schwegler[2]) angegebenen Arbeitsweise verfährt, d. h. das Nitro-indazol mit Essigsäureanhydrid erwärmt, das Gemisch im Exsiccator über Kalk eindunsten läßt und den Rückstand aus absolutem Äther umkrystallisiert. Die Darstellung gelang jedoch auch, wenn man das Indazol kurz mit dem Anhydrid aufkochte, die Lösung auf ein Uhrglas ausgoß, den entstandenen Krystallbrei absaugte und zum Schluß die Substanz wiederum aus trocknem Äther umkrystallisierte. Der Schmelzpunkt wurde ge-

[1]) Die Versuche über die *Acetyl-* und *Benzoyl*-derivate wurden größtenteils von Herrn Dr. Frese ausgeführt.

[2]) B. 53, 1225 (1920).

Digitized by Google

legentlich etwas höher als früher gefunden, nämlich bei 135—136°, statt 132,5—134°. In ätherischer oder benzolischer Lösung wird die Verbindung durch trocknen Chlorwasserstoff sofort verseift.

1-Acetyl-7-nitro-indazol. Um die eben beschriebene Acetylverbindung zu bromieren, versetzte man ihre Lösung in wasserfreiem Eisessig mit der äquimolekularen Menge Brom und erhitzte zum Sieden. Die nach dem Erkalten ausgefallenen Krystalle wurden mehrfach aus Äther umkrystallisiert und schmolzen dann konstant bei 147°. Die Analyse ergab, daß kein Bromderivat, sondern ein Isomeres der Ausgangssubstanz vorlag.

4,029 mg Subst.: 0,7125 ccm N (trocken) (19°, 757 mm).

$C_9H_7O_3N_3$ Ber. N 20,5 Gef. N 20,6.

Derbe, weiße Nadeln, aus 50-proc. Essigsäure; feine Nädelchen aus Äther. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, mäßig in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Benzin. Wird durch Chlorwasserstoff in Äther nach einiger Zeit, in Benzol sofort verseift.

Als der Körper in heißem Eisessig mit überschüssigem Brom behandelt wurde, entstand *3-Brom-6-nitro-indazol.*

Um das 2-Acetylderivat auf die gewöhnliche Weise, d. h. durch Erhitzen in das 1-Isomere überzuführen, kochte man es 2 Stunden mit Nitrobenzol und fällte dann das Reaktionsprodukt mit Petroläther aus. Es erwies sich als ein Gemisch von 1-Acetat und wenig 7-Nitro-indazol, das sich durch fraktionierte Krystallisation aus Äther in seine Bestandteile zerlegen ließ. Die Identität des Acetylderivates mit dem auf andere Weise erhaltenen Präparat wurde durch Mischprobe festgestellt.

0,0627 g Subst.: 11,45 ccm N (15°, 745 mm).

$C_9H_7O_3N_3$ Ber. N 20,5 Gef. N 20,8.

2-Benzoyl-7-nitro-indazol. Eine Reihe von Versuchen zur Darstellung dieser Verbindung schlug fehl, jedoch wurde sie schließlich ohne Schwierigkeit nach der Pyridinmethode gewonnen. Als man zu einer Lösung von 1 g Nitro-indazol in Pyridin unter Kühlung 1,7 g Benzoylchlorid tropfenweise hinzugegeben hatte, schieden sich nach einiger Zeit kleine,

Digitized by Google

gelbe Nadeln ab. Man ließ noch 1 Stunde stehen, goß dann in eiskalte verdünnte Schwefelsäure und krystallisierte die getrocknete Substanz unter Vermeidung längeren Siedens aus trocknem Aceton um. Ausbeute 75—80% d. Th. Gelbe, seidenglänzende Nadeln; in den meisten Mitteln schwer löslich. Bringt man die Substanz in ein Bad von passender Temperatur, so schmilzt sie bei 185°; erhitzt man in der üblichen Weise allmählich, so tritt das Schmelzen schon früher ein, weil der Körper sich bereits umzulagern beginnt.

0,0971 g Subst.: 13,9 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{14}H_6O_3N_3$ Ber. N 15,7 Gef. N 16,0.

1-Benzoyl-7-nitro-indazol. Entsteht durch Zusammenschmelzen von Nitro-indazol und Benzoylchlorid über freier Flamme. Glänzende, farblose Nadeln aus Methyl- oder Äthylalkohol. Schmelzp. 132—133°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Äther. Derselbe Körper entstand, als das 2-Benzoylderivat $^3/_4$ Stde. in Nitrobenzol gekocht wurde. Man fällte mit Petroläther und krystallisierte aus Methylalkohol um.

0,1201 g Subst.: 17,0 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{14}H_9O_3N_3$ Ber. N 15,7 Gef. N 15,8.

Während 0,1 g 2-Derivat in 12 ccm absolutem Benzol durch trocknen Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur *sofort* verseift wurden, blieb eine gleich konz. Lösung des 1-Isomeren beim Einleiten des Gases 3 Minuten klar, dann aber schieden sich die ersten Kryställchen des Verseifungsproduktes aus. Die Spaltung verlief jedoch so langsam, daß nach 1 Stunde der größte Teil der Benzoylverbindung noch unverändert war. Spuren von Feuchtigkeit beschleunigten den Prozeß sehr.

1-[o-Nitrobenzoyl]-7-nitro-indazol. 0,23 g Nitro-indazol und 0,25 g o-Nitro-benzoylchlorid wurden im Reagensglas erhitzt, bis eine heftige Reaktion eintrat, die zu teilweiser Verkohlung führte. Die Masse wurde mit Toluol ausgekocht, und das Filtrat mit Petroläther ausgespritzt. So wurden kleine, bräunliche Krystalle erhalten, die bei 173—175° schmolzen. Löslich in Aceton. Zu einer Makroanalyse reichte die Menge nicht aus.

2-[o-Nitrobenzoyl]-7-nitro-indazol. Aus dem Silbersalz in acetonischer Aufschlämmung bei −10°. Das Filtrat vom Chlorsilber wurde

Digitized by Google

eingedunstet und der Rückstand aus Äther umkrystallisiert. Kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 111—113°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, mäßig in Äther und Alkohol. Bei anhaltendem Erhitzen auf 180° steigt der Schmelzpunkt der Substanz allmählich, bis er bei 173° bis 175° konstant wird.

1-[p-Nitrobenzoyl]-7-nitro-indazol. Wie das *ortho*-Derivat dargestellt. Kurze, verfilzte, gelbe Nadeln aus Toluol. Schmelzp. 155° bis 157°. Leicht löslich in Aceton. Eine Makroanalyse war auch in diesem Fall nicht möglich.

2-[p-Nitrobenzoyl]-7-nitro-indazol. Aus dem Silbersalz. Das Rohprodukt wurde aus Äther umkrystallisiert. Schmilzt bei etwa 205°, wenn von 200° an erhitzt wird, und lagert sich dabei um. Auch $^1/_4$ stündiges Erhitzen auf 185—195° bewirkt die Umlagerung.

6. Derivate des 6-Amino-indazols.

Das Amino-indazol stellte man zuerst nach der von Witt, Noelting und Grandmougin[1]) gegebenen Vorschrift dar. Ausbeute: Aus 330 g Nitroindazol 190 g = 70,5 Proc. d. Th.

Weit einfacher gestaltet sich die Reduktion mit Schwefelnatrium. Man löste 100 g Nitro-indazol in 2 Liter siedender Natronlauge, die 24,5 g Ätznatron enthielten, und fügte das $1^1/_2$fache der theoretisch erforderlichen Menge krystallisierten Natriumsulfids in Wasser hinzu. Nach 1stündigem Kochen war die anfangs rotbraune Farbe der Lösung in olivgrün umgeschlagen und die Reduktion beendet. Das ausgeschiedene Amino-indazol filtrierte man ab, vereinigte es mit dem aus dem Filtrat durch Aussalzen gewonnenen Anteil und krystallisierte schließlich alles aus Wasser mit Tierkohle um. Ausbeute: 56 g = $68^1/_2$ Proc. d. Th.

6-[Benzyliden-amino]-indazol. Äquimolekulare Mengen der Komponenten erwärmte man $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad und krystallisierte das zu einer glasigen Masse erstarrte Reaktionsprodukt aus wenig Benzol um. Kleine, lichtgraue Krystalle vom Schmelzp. 79—80°. Leicht löslich in Benzol.

0,1377 g Subst.: 23,4 ccm N (17,5°, 743 mm).

$C_{14}H_{11}N_3$ Ber. N 19,1 Gef. N 19,1.

6-[o-Oxybenzyliden-amino]-indazol. Das Amino-indazol und Salicylaldehyd kondensierten sich auf dem Wasserbad rasch zu einem gelben

[1]) B. 23, 3640 (1890).

Digitized by Google

Produkt, das aus Alkohol in glänzenden, langen, kanariengelben Nadeln herauskam. Schmelzp. 200—201°. Im allgemeinen ziemlich leicht löslich.

0,1080 g Subst.: 16,7 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{14}H_{11}ON_3$ Ber. N 17,7 Gef. N 17,6.

Das *1-Acetylderivat* dieser Verbindung entstand durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Flache, goldglänzende Nadeln aus Benzol oder Toluol. Schmelzp. 144—146°. Mäßig löslich.

0,0779 g Subst.: 10,5 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 15,1 Gef. N 15,4.

Ein Versuch, aus dem Silbersalz das 2-Acetylderivat zu gewinnen, lieferte gleichfalls das stabile 1-Isomere.

6-[p-Methoxy-benzyliden-amino]-indazol. Wurde wie die anderen Benzalverbindungen dargestellt. Kleine, lichtgraue Krystalle aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzp. 155—156°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol.

0,1182 g Subst.: 17,5 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{15}H_{13}ON_3$ Ber. N 16,7 Gef. N 16,9.

6-[p-Oxybenzol-azo]-indazol. Man diazotierte 1,33 g Amino-indazol in salzsaurer Lösung, gab die klare, dunkelrote Flüssigkeit zu einer Lösung von 1 g Phenol in 150 ccm verdünnter Natronlauge, säuerte nach beendigter Kuppelung an und krystallisierte das ausgefallene rote Pulver mehrfach aus Methylalkohol um. Kleine, rote Krystalle vom Schmelzp. 253°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

0,1725 g Subst.: 0,41435 g CO_2, 0,0642 g H_2O.

$C_{13}H_{10}ON_4$ Ber. C 65,5 H 4,2
Gef. „ 65,5 „ 4,2.

Durch gelindes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wurde die Substanz in ihr *1-Acetylderivat* verwandelt, das sich aus Methylalkohol in schönen, gelben Krystallen ausscheidet. Schmelzp. 228—230°. Leicht löslich in heißem Xylol, mäßig in Methylalkohol, schwer in Benzol.

0,1463 g Subst.: 25,4 ccm N (16°, 743 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_4$ Ber. N 20,0 Gef. N 19,7.

1-Methyl-6 amino-indazol. Als man zu einer warmen Lösung von 35 g 1-Methyl-6-nitro-indazol in 70-proc. Alkohol 100 g krystallisiertes Natriumsulfid in heißem Wasser auf einmal hinzufügte, fand eine sehr heftige Reaktion statt, und in 1 Minute war die Reduktion beendet, wie der olivgrüne Farbton anzeigte. Nach dem Abdestillieren des Alkohols versetzte man mit verdünnter Natronlauge, löste die ausgeschiedenen schmutzig-braunen Krystalle in verdünnter Salzsäure, fällte die Substanz erneut mit Lauge und krystallisierte sie schließlich

Digitized by Google

aus Wasser um. Weiße, dünne, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 172—173°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser.

0,1010 g Subst.: 25,1 ccm N (16°, 751 mm).

$C_8H_9N_3$ Ber. N 28,6 Gef. N 28,5.

1-Methyl-6-oxy-indazol. Man schlämmte 19 g 1-Methyl-6-aminophenol in einer Mischung von 25 g konz. Schwefelsäure und 125 ccm Wasser auf, diazotierte mit der berechneten Menge Nitrit, fügte noch 20 g konz. Schwefelsäure hinzu und erwärmte 3 Stunden auf 85—95°, bis kein Stickstoff mehr entwickelt wurde. Darauf neutralisierte man unter Eiskühlung mit konz. Ammoniak, filtrierte den schmutzigen Niederschlag ab und krystallisierte ihn aus ganz verdünntem Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 215—216°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in heißem Wasser, schwer in heißem Toluol.

0,1545 g Subst.: 25,9 ccm N (18°, 733 mm).

$C_8H_8ON_2$ Ber. N 18,9 Gef. N 18,6.

2-Methyl-6-amino-indazol. Diese Verbindung (Schmelzp. 156° bis 157°), die Auwers und Schwegler[1]) durch Reduktion des entsprechenden Nitrokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure erhielten, kann auch mit Hilfe von Schwefelwasserstoff gewonnen werden. Dagegen ist es uns trotz wiederholter Versuche nicht gelungen, das 2-Methyl-nitroindazol in der gleichen Weise wie das 1-Methylderivat mit Schwefelnatrium zu reduzieren. Es entstand regelmäßig eine Substanz, die von Wasser schon in der Kälte leicht aufgenommen wurde und ein salzsaures Salz bildete, das sich in kleinen, fast farblosen Nadeln ausschied. Aus den Analysen dieses Salzes ließ sich keine brauchbare Formel ableiten.

Zur Umwandlung des Methyl-amino-indazols in das entsprechende *Phenol* verfuhr man ebenso wie bei dem 1-Methylderivat, jedoch war die Ausbeute so schlecht, daß auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden mußte. Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 167—169°.

[1]) B. 53, 1220 (1920).

Digitized by Google

Antwort auf die Bemerkungen von G. Schultze und K. Hess: „Über die Konstitution der Cellulose";[1]

von *Hans Pringsheim.*

(Eingelaufen am 5. November 1926.)

In Übereinstimmung mit den früher aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Drehwertskurven von Cellulose in Kupferamminlösungen[2]) gezogenen Schlußfolgerungen hat Hess durch Kryoskopie der von ihm krystallinisch gewonnenen Acetylcellulose[3]) und Trimethylcellulose[4]) bestätigt, daß die Cellulose als ein assoziiertes Glucoseanhydrid anzusprechen sei. Diese auf indirektem Wege gezogene Schlußfolgerung findet durch die von uns[5]) beschriebene Isolierung dieses Glucoseanhydrids, das wir „*Cellosan*" nannten, eine direkte Bestätigung.

Trotzdem will Herr Hess durch eine in Übereinkunft mit mir verabredete Nachprüfung nicht zum Cellosan gelangt sein. Wie aus der Beschreibung auf S. 69—70 hervorgeht, wurden die nach dem Erhitzen in Naphtalin von ihm erhaltenen dunkel gefärbten Massen nur in ungenügender Weise gereinigt, so daß die zur Verseifung verwandten Präparate gelblich- oder gar grauweiß waren. Vorbedingung für ein günstiges Ergebnis ist jedoch die genügende Reinigung.[6])

Durch Behandeln mit 3n-methylalkoholischem Ammoniak wurde von Schultze und Hess ein wasserunlöslicher Anteil

---

[1]) A. **450**, 65 (1926).

[2]) K. Hess u. E. Messmer, A. **435**, 7, 111 (1923).

[3]) A. **448**, 99 (1926). [4]) A. **450**, 29 (1926).

[5]) H. Pringsheim, I. Leibowitz, A. Schreiber u. E. Kasten, A. **448**, 163 (1926).

[6]) Die nötige Übung für diese Operationen kann in sechs Versuchen, einer Zahl, die Herr Hess in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom 18. Oktober angegeben hat, nicht erworben werden.

Digitized by Google

mit 37,56 Proc. Essigsäure und ein wasserlöslicher Anteil mit 11,31 bzw. 11,85 Proc. Essigsäure gewonnen, von denen der letztere für die weitere Prüfung diente. Diese Befunde hätten Herrn Hess eine Warnung sein müssen, die Öffentlichkeit nicht mit seiner Erwiderung zu behelligen, wo ihm der Weg zur Aufklärung durch Verabredung mit mir offen stand.

Ein Cellulosepräparat mit 11 Proc. Essigsäure entspricht etwa einem Körper $(C_6H_{10}O_5)_2$; $C_6H_9O_5(CH_3CO) = C_{20}H_{32}O_{16}$ mit 45,45 Proc. C, während unser Cellosan auf die Theorie von 44,42 Proc. C stimmende Kohlenstoffwerte ergab. Noch weit überzeugender dafür, daß unsere Präparate richtig desacetyliert waren, ist die von uns[1]) festgestellte Spaltbarkeit des Cellosans durch im Malzauszug vorhandene Fermente, z. B. bis zu 92 Proc. der Theorie in Glucose. Wie aus allen Beobachtungen hervorgeht, verhindert die Besetzung von Hydroxylen in Kohlehydrate den Angriff der spezifisch eingestellten biologischen Katalysatoren auf das Zuckermolekül. Daß doch etwa eine wasserlösliche Acetylcellulose fermentspaltbar sein könne, ist durch keine Erfahrung belegt. Das nach den Ferien vorhandene Cellosan war acetylfrei.

Herrn Hess ist die Desacetylierung mit methylalkoholischem Ammoniak nicht geglückt, weil er das Verseifungsmittel offenbar in ganz wasserfreiem Zustand angewandt hat, während eine geringe Menge Wasser, z. B. 0,3 ccm auf 10 ccm 3 n-methylalkoholisches Ammoniak, wie das eigentlich selbstverständlich ist, hierzu nötig ist, was inzwischen von uns noch besonders hervorgehoben wurde.[2]) Wie Herr Dr. Leibowitz im September ds. Js. durch Untersuchungen, die im Laboratorium des Herrn Prof. A. Rosenheim ausgeführt wurden, feststellte, kann man Acetylcellulose tagelang mit wasserfreiem methylalkoholischen Ammoniak in Berührung lassen und dann die Hauptmenge wieder

---

[1]) A. **448**, 163 und zwar 178 (1926); vgl. auch H. Pringsheim und A. Beiser, Biochem. Zs. **172**, 411 (1926).

[2]) H. Pringsheim und O. Routala, A. **450**, 255 (1926).

Digitized by Google

zurückgewinnen. Bei dieser Gelegenheit stellte er fest, daß faserförmige, nicht pulverisierbare Acetylcellulose mit 3n-methylalkoholischem Ammoniak nur ungenügend zu verseifen ist, doch gelang es ihm nicht, aus einer so vorbereiteten Kahlbaumschen Acetylcellulose greifbare wasserlösliche Anteile zu extrahieren, auf die Schultze und Hess unsere ganzen Ergebnisse zurückführen wollen. Die Verseifung ist also auch vom Zerkleinerungszustande abhängig, aber sie gelingt beim feingepulverten Triacetylcellosan, was schon dadurch zum Ausdruck kommt, daß vorübergehende Lösung eintritt, ehe das verseifte Cellosan ausgeschieden wird.

Zur Vergleichung des Cellosans mit der Cellulose bediente sich Herr Hess der Drehwertsbestimmung in Kupferamminlösungen, wobei er das essigsäurehaltige Präparat zur Anwendung brachte, ohne Rücksicht darauf, daß geringe Verunreinigungen die Anwendbarkeit der Methode verhindern.[1]) Zur Auswertung der Anwendbarkeit auf „polymere Kohlehydrate" stellte ich Herrn Hess reichliche Mengen der kostbaren Di- und Tetraamylose zur Verfügung. Bisher hat er mir über die Ergebnisse an diesen Körpern nur mangelhafte Übereinstimmung mit der zu erwartenden Molekulargröße, die bei diesen beiden Körpern von niemandem angezweifelt ist, mitteilen können.

Schultze und Hess legen Wert auf die Feststellung, daß beim Naphtalin-Erhitzen der Acetylcellulose 2—4 Proc. Essigsäure abgespalten werden, wie das auch aus einigen unserer Versuche hervorgeht. Während bei den meisten Versuchen das zurückgewonnene Acetat mit dem angewandten bezüglich des Acetylgehaltes übereinstimmte, so daß der Beweis der Ausführbarkeit des Desassoziationsversuches ohne den Verlust an Essigsäure erbracht ist, trat in einigen Fällen eine verhältnismäßig geringfügige und für das Prinzip vollkommen nebensächliche Desacetylierung ein. Wir haben diese Versuche unserer Gewohnheit gemäß nicht verschwiegen. Auch haben wir angegeben, daß die Acetylcellulose von Kahlbaum nur ausnahmsweise einen der Triacetylcellulose entsprechenden Acetylgehalt hat. Daß unser ursprüngliches Präparat einen um mehr als 6 Proc. zu niedrigen Essigsäuregehalt aufwies, weil wir die Verseifung zur Acetylbestimmung mit Natron-

[1]) Bezüglich der Verwendung der Kupferamminmethode auf Cellulosepräparate vgl. auch M. Bergmann u. E. Knehe, A. **449**, 303 Anm. 1 (1926).

Digitized by Google

lauge ausgeführt haben, weisen wir zurück. Das von Hess untersuchte Cellitpräparat hatte nur eine spezifische Drehung (in 90 Proc. Chloroform und 10 Proc. Methylalkohol) von $-8{,}68^0$, während unser erstes Kahlbaumpräparat, wie wir angegeben haben, in diesem Lösungsgemisch nur eine etwas niedrigere Drehung als -23^0 aufwies. Die Methode der alkalischen Verseifung, bei der wir im übrigen nicht $^n/_{20}$-, sondern $^n/_2$-NaOH anwenden, hat uns besonders bei nicht reduzierenden Zuckern in unserer Ausführung jahrelang zufriedenstellende Resultate geliefert und war für unsere Vergleichsversuche völlig ausreichend. Daß bei Cellulosepräparaten Abweichungen entstehen können, geht aus einer umfangreichen und kontroversen Literatur hervor.[1]) Im übrigen hat Hess[2]) selbst angegeben, daß er bei der alkalischen Verseifung 2 Proc. zuviel Acetyl fand, während er uns jetzt einen Fehler von 6,5 Proc. vorwerfen will.

Bezüglich der Beziehungen zwischen der Temperatur[3]), auf die das Acetat vorher erhitzt worden ist, und seinem nachherigen Molgewicht werfen uns die Verfasser die mangelnde Berücksichtigung der schwankenden Assoziation bei wechselnder Lösungskonzentration vor, ja, sie behaupten, daß immer da, wo hoch erhitzt worden ist, auch eine niedrigere Konzentration in Phenol zur Kryoskopie benutzt wurde. Beide Behauptungen sind falsch: Wir haben selbst auf die Konzentration der zur Kryoskopie verwandten Lösungen hingewiesen und dabei sogar die frühere diesen Punkt betreffende Angabe von Hess [B. 54, 2874 (1921)] direkt zitiert. Dieser Einfluß ist übrigens beim Phenol viel geringer wie beim Eisessig, was nicht nur aus unseren Zahlen (z. B. Tab. II, Nr. 1, in 1 proc. Lösung $M = 860$, in 2 proc. Lösung $M = 910$), sondern auch aus den analogen Beobachtungen von M. Bergmann[4]) hervorgeht. Das von uns nicht immer da, wo hoch erhitzt wurde, niedrige Konzentrationen in Phenol zur Anwendung kamen, ist aus unseren Tabellen ersichtlich, z. B. Tab. II, Nr. 1, $t = 160^0$, 1 proc. Lösung, $M = 860$; Nr. 5, $t = 230^0$ (berichtigt 220^0, Siedepunkt des Naphtalins ohne Überhitzen) 1,1 proc. Lösung, $M = 350$ und weitere Versuche.

Herr Hess versucht einen besonderen Eindruck dadurch zu machen, daß er uns falsche Molekulargewichtsbestimmungen vorwirft, weil wir als Beweis für die schnelle Assoziation des Cellosans in Wasser eine Gefrierpunkts-

[1]) Vgl. z. B. E. Knoevenagel u. H. König, Cellulosechemie 3, 113 und zwar 119 (1922).

[2]) A. 435, 1 und zwar 64 (1923).

[3]) Wir werden diese Beziehung unter genauer Berücksichtigung der Innentemperaturen, von denen einige korrigiert werden müssen, der Anheizdauer und der Konzentration bei der Kryoskopie wiederholen.

[4]) A. 445, 1 und zwar 14 (1925).

Digitized by Google

erniedrigung nach 5, 15 und 30 Minuten angegeben haben. Derartige Ablesungen lassen sich mit einer für den genannten Zweck ausreichenden Genauigkeit bei genügender Übung sehr wohl machen. Herr Hess verschweigt, daß wir uns für die Molekulargewichtsbestimmung des Cellosans auf die Barger-Rastsche Methode gestützt haben.

Wir sind auf alle, auch die den Hauptpunkt der Sache nicht treffenden kleinlichen Kritiken von Hess eingegangen, um sie in das richtige Licht zu setzen. Die Untersuchungen über den Hitzeabbau des dem Cellosanacetat nahe verwandten Licheninacetats, welche ich inzwischen zusammen mit Herrn Dr. O. Routala, dem Leiter des Zollaboratoriums in Helsinki (Finnland) in ganz analoger Weise ausgeführt habe[1]), lieferte uns das Lichosanacetat und nach dessen Verseifung wieder mit methylalkoholischem Ammoniak, das Lichosan, dieses in bezug auf Analyse, Molekulargröße und spezifische Drehung in Wasser, Natronlauge und Pyridin in völliger Übereinstimmung mit dem seinerzeit[2]) durch direktes Erhitzen von Lichenin in Glycerin gewonnenen Lichosan. Dieses beweist am besten, daß unsere Methode nicht zu Schmieren führt, wie dies Herr Hess in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 18. Oktober behauptete.

---

[1]) A. **450**, 255 (1926).

[2]) Vgl. hierzu M. Bergmann u. E. Knehe, A. **448**, 76 (1926).

(Geschlossen den 3. Januar 1927.)

Digitized by Google

Für die nächsten Hefte sind Beiträge eingegangen von:

H. Wieland u. Mitarb., F. Reindel u. Mitarb., H. Reihlen u. A. Hake, H. Biltz und H. Paetzold, K. Kindler, M. Bergmann und Mitarb. (4), H. v. Euler und K. Josephson.

Jetzt vollständig erschienen:

Das unentbehrliche Nachschlagewerk für das Gebiet der exakten Wissenschaften

J. C. POGGENDORFFS

biographisch-literarisches

HANDWÖRTERBUCH

für

Mathematik, Astronomie, Physik, Chemie und verwandte Wissensgebiete

Band V: 1904—1922

Herausgegeben unter Mitwirkung der Akademien der Wissenschaften in Berlin, Göttingen, Heidelberg, München und Wien

von der

Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig

Der neue Band enthält die Titel von wissenschaftlichen Arbeiten aus den Gebieten der Mathematik, Astronomie, Physik (nebst Geophysik), Chemie (nebst Mineralchemie) und Kristallographie in der Hauptsache aus den Jahren 1904—1922, nebst biographischen Angaben über die Verfasser dieser Arbeiten

1423 Seiten, Großoktav, 2 spaltiger Satz

Preis M. **140.**— (Ausland M. **142.**—)
geb. M. **150.**— (Ausland M. **152.**—)
einschließlich Postzusendung

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., Corneliusstr. 3, **BERLIN W. 10**
Postscheckkonto Berlin 15275

Kürzlich erschien:

VERFAHREN, NORMEN UND TYPEN

für die Prüfung der Echtheitseigenschaften
von Färbungen auf

Baumwolle und Wolle

Herausgegeben von der „Echtheitskommission" der Fachgruppe
für Chemie der Farben- und Textilindustrie
im Verein Deutscher Chemiker

3. erweiterte Ausgabe

38 Seiten — 8° — In steifem Umschlag
Preis M. 3.— (einschließl. Postzusendung)

Zu beziehen unter gleichzeitiger Überweisung des Betrages vom

Verlag Chemie, G. m. b. H., Corneliusstraße 3, Berlin W. 10
(Postscheckkonto: Berlin 15275)

Kürzlich erschien:

Alphabetisches Verzeichnis
von
TRIVIALNAMEN DER ORGANISCHEN VERBINDUNGEN
mit den dazugehörigen
BRUTTOFORMELN
(umfassend die Literatur von Januar 1910 bis Februar 1926)
zusammengestellt von der
Redaktion des Chemischen Zentralblattes

63 Seiten, 3spaltiger Satz — 8°
Preis M. 3.— (einschließl. Postzusendung)

Zu beziehen unter gleichzeitiger Überweisung des Betrages vom

Verlag Chemie, G. m. b. H., Corneliusstraße 3, Berlin W. 10
(Postscheckkonto: Berlin 15275)

Metzger & Wittig, Leipzig